

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 831 430**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **01 13920**

⑤① Int Cl⁷ : **A 61 K 7/02**, A 61 K 7/043, 7/11, 7/13, 31/25, A 61 P
17/00

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 26.10.01.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.05.03 Bulletin 03/18.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *L'OREAL Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : KOLODZIEJ RICHARD et MONDET
JEAN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HARLE ET PHELIP.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE ET/OU DE SOIN CONTENANT UN POLYESTER-SILOXANE FILMOGENE, NON
RETICULE.

⑤⑦ L'invention concerne une composition cosmétique et/
ou de soin caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité
effective d'au moins un polyester filmogène, non réticulé,
véhiculable dans les huiles hydrocarbonées et/ ou les huiles
de silicone et/ ou l'eau et/ ou les alcools en C₁-C₄ et/ ou les
esters en C₁-C₄, comportant plus de deux groupes esters
par molécule et au moins un segment polyorganosiloxane
lié à la chaîne du polymère via une liaison ester ou alkyles-
ter, ledit polyester étant exempt de tout segment polyéther
et ne comportant pas de groupe sulfonique, sulfonate, uré-
thane, thiocarbamate, urée, thiourée ou amide.

FR 2 831 430 - A1



La présente invention concerne de manière générale une composition cosmétique de soin, et/ou de traitement, et/ou de maquillage des matières kératiniques, présentant une persistance accrue d'au moins un effet cosmétique et/ou de soin apporté après application par la composition, une bonne adhésion après application sur les matières kératiniques, et permettant un démaquillage rapide, total et sélectif.

En cosmétique, en effet, on cherche à obtenir un dépôt sur les cheveux, la peau, les cils et les ongles, souvent filmogène et apportant :

- soit la mise en forme de la coiffure (cheveux) ;
- soit de la couleur (cheveux, maquillage) ;
- soit de la brillance, soit de la brillance et de la couleur (rouge à lèvres, mascaras, eye-liners et vernis à ongle) ;
- soit de la couleur et de la matité (fond de teint), la perte de la matité étant due la plupart du temps à l'évolution de la couleur apportée sous l'effet de la sécrétion du sébum et/ou de la sueur, qui font briller la peau ;
- soit du soin, si le dépôt contient un actif de soin, par exemple hydratant, déodorant, filtres solaires, etc...

On cherche donc pour une persistance de l'effet apporté (couleur, brillance, matité, soin) une grande rémanence du dépôt cosmétique qui doit, en particulier :

- résister aux agressions mécaniques telles que frottements, transferts par contact d'un autre objet ;
- résister à l'eau, à la sueur, aux larmes, à la pluie ; et
- résister au sébum et aux huiles.

Ceci est particulièrement vrai en maquillage pour :

- les rouges à lèvres où l'on recherche la tenue prolongée de la couleur et de la brillance et le non transfert de la couleur ;
- les fonds de teint, fards à paupière et poudres où l'on recherche également la tenue de la couleur apportée, en maintenant le plus longtemps possible la matité de la teinte initiale malgré la sécrétion de sébum et de sueur, ainsi que le non transfert.

On a très souvent utilisé des polymères filmogènes comme un des constituants des formules cosmétiques pour apporter ces effets de tenue et de rémanence, mais très peu résolvent tous les aspects du problème (ou le font, au détriment d'autres propriétés telles que le confort, la brillance, etc...).
5

En outre, les polymères filmogènes utilisés ne doivent pas apporter d'effet « collant au toucher » après application sur le support et évaporation des solvants. Cette absence de « collant au toucher » est une caractéristique importante pour l'obtention de propriétés cosmétiques correctes et pour une résistance suffisante aux agressions mécaniques tels que frottements ou transfert.
10

D'où l'importance du rapport entre les propriétés d'adhésion et de cohésion du dépôt.

Le brevet US 5.919.441 décrit des compositions cosmétiques comprenant une phase huileuse à base de silicone gélifiée par une quantité effective d'un agent gélifiant qui est un polymère contenant à la fois des groupes siloxanes et des groupes donnant des interactions hydrogène. Les groupes donnant des interactions hydrogène peuvent être des groupes uréthane, urée, thiourée, amide, ester et leurs mélanges. Cependant, le brevet indique que la seule présence de groupes esters dans le polymère ne permet pas d'obtenir un polymère gélifiant car ces groupes esters seuls ne permettent pas l'établissement de liaisons hydrogène. Pour obtenir des polyester-siloxanes qui soient des gélifiants, il est nécessaire que le polymère contienne dans sa chaîne d'autres groupes, tels que des groupes urée, uréthane, amide, etc...
15
20
25

L'utilisation de polyester-silicone comportant des segments polyéther dans des compositions cosmétiques est décrite, entre autres, dans les brevets JP 09.328.556, JP 09.012.440, JP 03.047.864, JP 09.328.555, US 5.260.401, US 5.335.017, US 5.210.133 et la demande internationale WO 96/26246.
30

La Demanderesse a déterminé que la présence de segments polyéther (séquences ou greffons) dans ces polymères accroît le risque du caractère « collant au toucher » des dépôts obtenus.

Les polyester-silicones comportant des groupes sulfoniques (acides ou sels) sur les segments polyesters sont décrits dans le brevet DE 19.919.774, la demande internationale WO 97/24014 et le brevet français FR 2.742.986

5 La Demanderesse a également déterminé que la présence de tels groupes sulfoniques, fortement hygroscopiques accroît aussi le caractère « collant au toucher » du dépôt final.

Le brevet EP 0.174.713 décrit des copolymères séquencés polyester-polysiloxane comportant des résidus polycaprolactone et poly(diméthylsilane) α , ω -diol qui sont liés par des liaisons éther. Ces
10 copolymères sont utiles comme matériaux d'impression en dentisterie, matériaux de moulage et de scellement, et matériaux pour la fabrication de jouets.

La demande internationale WO 96/06878 décrit des polyesters
15 fonctionnalisés par incorporation de divers restes fonctionnels et leur utilisation dans le domaine cosmétique. En particulier, les polyesters peuvent être fonctionnalisés avec des polysiloxanes liés à la chaîne du polyester via un segment aminé. Ces polyesters peuvent être utilisés comme agents filmogènes, agents de rétention de l'humidité,
20 émoullients, agents d'adhésion, stabilisants ou pour accroître l'efficacité d'autres ingrédients fonctionnels de compositions cosmétiques. Cette demande WO 96/06878 ne fait nullement état d'une quelconque activité de ces polyesters pour accroître la persistance des effets cosmétiques ni le caractère « non collant au toucher » de compositions
25 cosmétiques.

Il serait donc souhaitable de disposer de compositions cosmétiques et/ou de soin présentant une persistance accrue d'au moins un effet cosmétique et/ou de soin apporté après application de la composition, une bonne adhésion après application sur les matières
30 kératiniques, un caractère « non collant au toucher » accru après application, et permettant un démaquillage rapide total et sélectif.

La demanderesse a trouvé de manière surprenante qu'une composition cosmétique et/ou de soin comprenant une quantité effective d'au moins un polyester filmogène, non réticulé, véhiculable
35 dans les huiles hydrocarbonées et/ou les huiles de silicone et/ou l'eau

et/ou les aclools en C₁-C₄ et/ou les esters en C₁-C₄, comportant plus de deux groupes esters par molécule et au moins un segment polyorganosiloxane lié à la chaîne du polymère via une liaison ester, ledit polyester étant exempt de tout segment polyéther et ne comportant pas de groupe sulfonique, sulfonate, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée ou amide, présentait les propriétés avantageuses ci-dessus et en particulier, un accroissement de la persistance du ou des effets cosmétiques et/ou de soin.

En outre, l'emploi du polyester-siloxane selon l'invention dans les compositions cosmétiques accroît le caractère « non collant au toucher » du dépôt, tout en permettant un démaquillage aisé et rapide, total et sélectif.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique et/ou de soin comportant une quantité effective d'un (ou plusieurs) polyester(s) tel(s) que défini(s) ci-dessus.

La présente invention a également pour objet un procédé pour conférer à une composition cosmétique une persistance accrue d'au moins un effet cosmétique et/ou de soin.

La présente invention a encore pour objet un procédé pour conférer à une composition cosmétique et/ou de soin une bonne adhésion et un caractère « non collant au toucher » après application de la composition sur les matières kératiniques tout en permettant un démaquillage rapide, total et sélectif qui comprend l'addition à la composition cosmétique d'une quantité effective d'au moins un polyester (ou plusieurs polyesters) tel que défini ci-dessus.

Par polyester filmogène on entend, au sens de la présente invention, un polyester qui après dépôt de la composition sur une surface kératinique et évaporation des solvants conduit à la formation d'un film homogène.

Par polyester non réticulé on entend un polyester qui, dans la composition, ne forme pas un réseau tridimensionnel, que ce soit par une réticulation chimique ou physique (liaisons type hydrogène). Cette non réticulation des polyesters de l'invention permet une élimination ou démaquillage aisé et rapide des compositions après application.

Il est important de noter que les polyester-siloxanes de l'invention ne sont pas des gélifiants des huiles hydrocarbonées ou siliconées.

5 Par polyester véhiculable dans les huiles hydrocarbonées et/ou les huiles de silicone et/ou l'eau et/ou les alcools en C₁-C₄ et/ou les esters en C₁-C₄ on entend un polyester soluble ou dispersable dans les solvants mentionnés.

10 En particulier, les polyester-siloxanes auxquels s'appliquent l'invention sont solides à température ambiante et éventuellement sous forme de liquides visqueux (ou semi-solides) ou épais.

Par polyester solide on entend un polyester qui ne s'écoule pas à température ambiante (20°C) et de préférence jusqu'à une température de 40°C en un temps allant de quelques secondes à quelques heures.

15 Par segment polyorganosiloxane lié à la chaîne d'un polymère via une liaison ester on entend, au sens de la présente invention, des séquences et/ou greffons polyorganosiloxaniques qui sont liés à la chaîne du polymère par un groupe ester lui-même directement lié à un atome de silicium du polyorganosiloxane ou lié à un atome de silicium du polyorganosiloxane par un groupe alkylène, de préférence un radical

20 $-(CH_2)_a-$, a étant un entier de 1 à 10, de préférence de 1 à 6, provenant d'un silanol (par exemple $\equiv Si(CH_2)_aOH$). Les segments polyorganosiloxaniques peuvent être situés soit aux extrémités, soit au sein de la chaîne du polymère, soit sous forme de séquences, soit sous forme de greffons, soit en mélange des morphologies citées.

25 Par segment polyéther, on entend toute séquence ou greffon de nature polyéther qu'il soit hydrophile comme par exemple les groupes polyoxyéthylène (POE), polyoxypropylène (PPO) et leurs mélanges (POE/PPO) ou non, comme par exemple le groupe polyoxytétraméthylène.

30 Par caractère « non collant au toucher », on entend le caractère d'un film ou revêtement qui ne conduit pas à une impression de collant de la surface lorsqu'on met légèrement cette dernière en contact avec l'index et que l'on rompt ce contact en soulevant l'index (à l'inverse de

l'impression ressentie au contact de la face adhésive d'un ruban adhésif).

Dans la présente description « et/ou » signifie que les composés sont utilisés soit seuls soit en mélange.

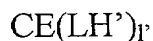
5 Les polyester-siloxanes de l'invention sont obtenus par polycondensation entre :

-a) au moins un premier réactif oligomère difonctionnel de formule

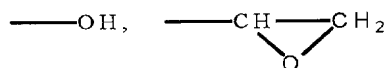


10 Dans laquelle POL est un radical oligomère divalent et LH, identique ou différent est choisi parmi les fonctions -OH, -COOH, -COHal (avec Hal = Cl, Br ou I), -COOR_w (où R_w est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁- C₄), ou les deux fonctions LH définissent conjointement une fonction anhydride d'acide carboxylique, les fonctions LH étant
15 situées soit aux deux extrémités α, ω, soit à une seule extrémité, soit au sein de la chaîne de l'oligomère POL ;

-b) au moins un coréactif di ou tri fonctionnel choisi parmi les composés de formule :



20 dans laquelle CE est un radical di ou trivalent, LH' est une fonction choisie parmi les fonctions



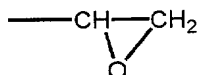
25 et leurs mélanges, et l' est égal à 2 ou 3; et les composés de formule :



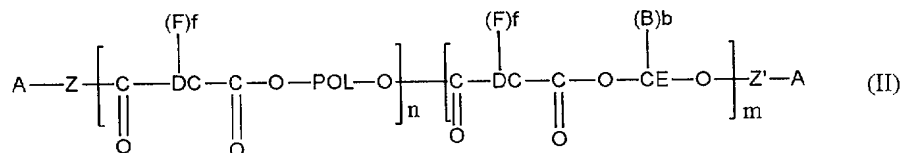
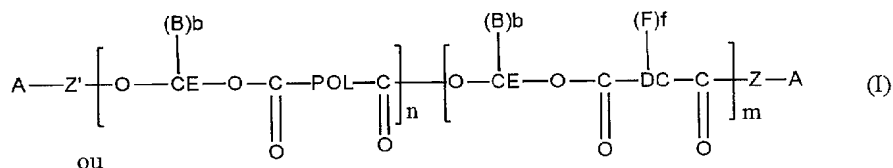
dans laquelle DC est un radical di ou trivalent, LH'' est une fonction choisie parmi les fonctions -COOH, -COHal (avec Hal = Cl, Br ou I), -COOR_w (où R_w est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁- C₄),
30 ou deux des fonctions LH'' définissent conjointement une fonction anhydride d'acide carboxylique et l'' est égal à 2 ou 3 ; et, facultativement

-c) au moins un limiteur de chaîne monofonctionnel ayant une fonction choisie parmi les fonctions -OH, -COOH, -COHal (avec Hal =

Cl, Br ou I) et $-\text{COOR}'_w$ (où R'_w est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_4) et :



5 Les polyester-siloxanes de l'invention peuvent être représentés par les formules suivantes :

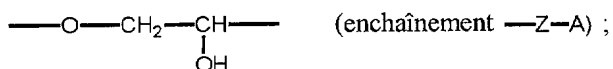
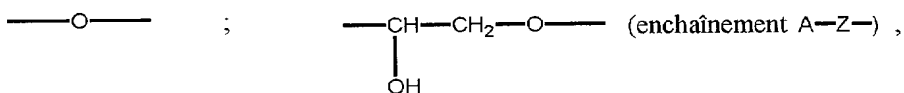


10

dans lesquelles :

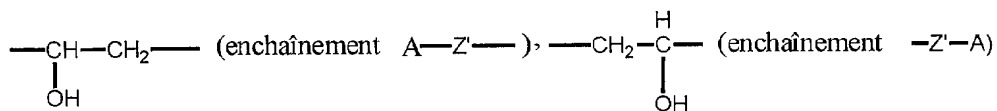
- POL, identique ou différent, est un radical oligomère divalent;
- CE, identique ou différent, est un radical di ou trivalent;
- DC, identique ou différent, est un radical di ou trivalent;
- Z représente :

15



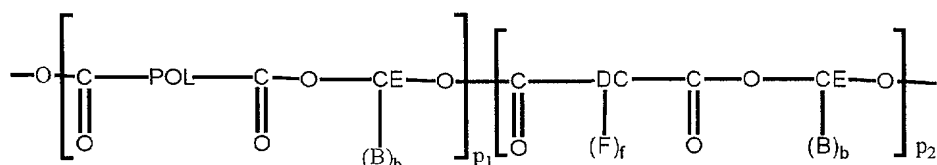
- Z' représente une liaison simple ;

20

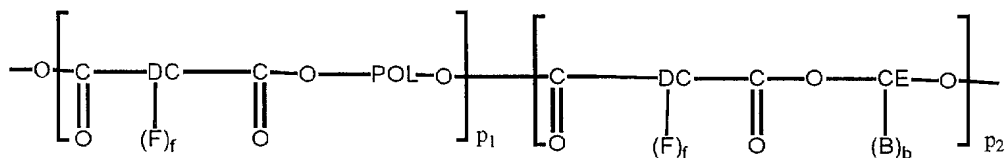


A, identique ou différent, représente un radical monovalent

- 5
- 10
- terminal choisi parmi H, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, de préférence en C₁-C₅₀, les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés, de préférence en C₂-C₅₀, lesdits radicaux alkyles et alcényles pouvant comporter un ou plusieurs cycles ou être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tels que -O- , -N- , -S- , -Si- (à l'exclusion des groupes polyalkyléthers), les radicaux cycloalkyles, de préférence en C₅-C₁₈, substitués ou non par des radicaux alkyles, de préférence en C₁-C₁₀, les radicaux aryles, de préférence en C₆-C₁₂, substitués ou non par des groupes alkyles, de préférence en C₁-C₁₀ et des groupes polyorganosiloxanes ;
 - B représente un groupement :

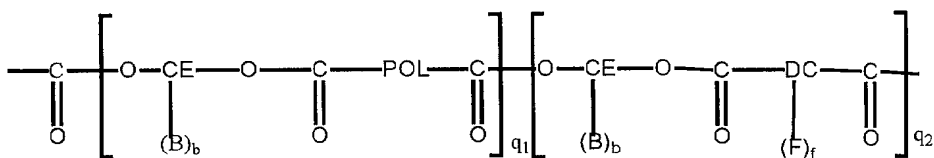


ou bien :

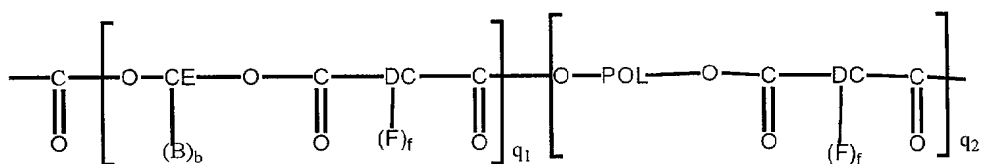


15

- F représente un groupement :



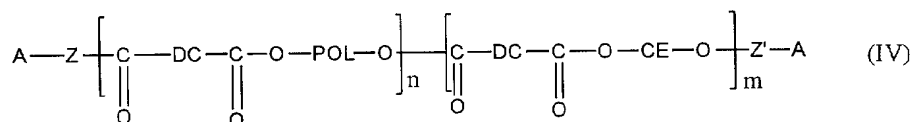
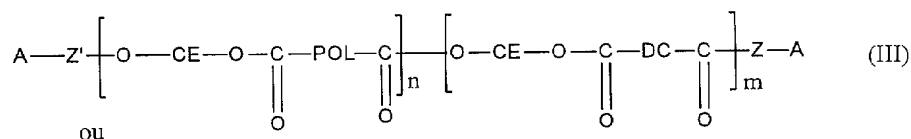
ou bien :



les blocs p_1 ou p_2 et q_1 ou q_2 étant distribués de manière aléatoire dans les ramifications ;

- 5 - b et f sont des entiers égaux à 0 ou 1 avec comme condition que si un des $b = 1$, alors tous les f sont nuls et si un des $f = 1$, alors tous les b sont nuls ;
- p_1 , p_2 , q_1 et q_2 sont des entiers, égaux ou différents, allant de 0 à 100 ;
- 10 - m et n sont des entiers, égaux ou différents, allant de 0 à 100 à la condition que $m + n \neq 0$, étant entendu que les blocs correspondants à m et n peuvent être des mélanges de blocs de valeurs de m et n égales ou différentes distribuées de façon aléatoire dans la chaîne du polymère ;
- 15 - l'un au moins des radicaux POL, CE, DC ou A étant un radical polyorganosiloxane.

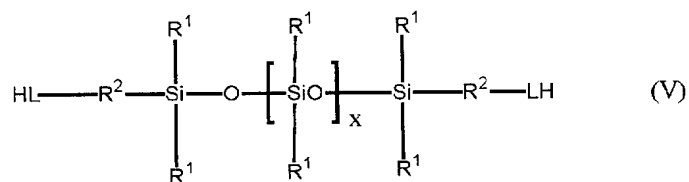
De préférence les polyester-siloxanes de l'invention sont des polymères de formules:



dans lesquelles POL, CE, DC, A, Z et Z' sont tels que définis ci-dessus, à l'exclusion pour les radicaux CE et DC des radicaux trivalents.

5 Les radicaux oligomères POL peuvent être tout radical divalent résultant de l'estérification d'un précurseur oligomère comportant deux groupes réactifs tels que définis ci-dessus, à l'exclusion des polyéthers, polyuréthanes, polyurées, polythiocarbamates, polythiourées et polyamides, et sont de préférence des radicaux divalents dérivant de
10 polyorganosiloxanes comportant initialement un groupe -COOH ou d'un dérivé d'un acide carboxylique, hydroxyle ou époxyde à chaque extrémité ou au sein de la chaîne ou un groupe réactif diol ou diacide ou diépoxyde à une seule extrémité de la chaîne.

15 Les polyorganosiloxanes comportant un groupe réactif à chacune des extrémités α , ω de la chaîne peuvent être représentés par la formule (V) :



20 dans laquelle LH, identique ou différent, est tel que défini précédemment ;

R¹, identique ou différent, est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence en C₁-C₄₀ tel que -CH₃, -C₂H₅, n-C₃H₇, et iso-C₃H₇, un groupe phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs
25 groupes alkyles, de préférence en C₁ à C₆₆ par 1 3 groupes alkyles, en particulier méthyle ou éthyle ;

R^2 , identique ou différent, est un groupe alkylène ayant jusqu'à 60 atomes de carbone, un groupe polyester divalent ayant jusqu'à 60 atomes de carbone ou un mélange de ceux-ci, le groupe R^2 étant directement lié par un atome de carbone au groupe LH ; et

5 x est un entier de 1 à 500.

Dans le cas des terminaisons époxyde comme lors de la réaction d'estérification, l'ouverture du cycle époxy crée une fonction hydroxyle (OH) supplémentaire, il faut veiller à utiliser un rapport de réactifs le plus proche possible de la stoechiométrie pour éviter la présence de
10 groupes époxy libres résiduels ou à l'inverse une réticulation.

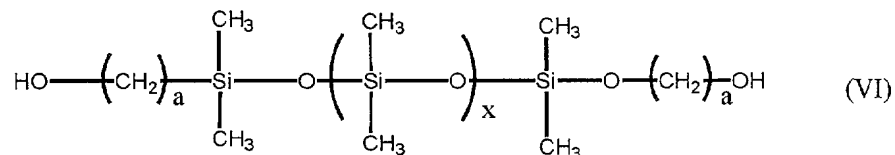
En général, la masse molaire moyenne en poids M_w des segments polyorganosiloxanes variera de 100 à 1.000.000, de préférence 500 à 500.000 et mieux de 1.000 à 200.000 .

Parmi les polyorganosiloxanes préférés, on citera :

15 - les polyorganosiloxanes ci-dessus pour lesquels R^2 est un radical alkylène linéaire en C_1 - C_{10} , LH est -OH et x est un entier tel que la masse moléculaire moyenne en poids \bar{M}_n varie de 300 à 10.000 .

En particulier, on citera les polydiorganosiloxanes de formule (VI) :

20



où a est un entier de 1 à 10 et x est tel que défini ci-dessus.

De tels oligomères α , ω difonctionnels sont notamment
25 commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les noms commerciaux de TEGOMER H-Si 2111 (x tel que $M_w = 700$) et TEGOMER H-Si 2311 (x tel que $\bar{M}_n = 2200$), la société SHIN-ETSU sous la dénomination X-22-160 AS, KF-6001, KF-6002, KF-6003 et X-22-4015.

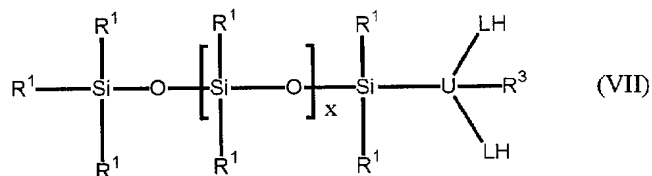
30 - Les polyorganosiloxanes ci-dessus pour lesquels R^2 est un alkylène linéaire en C_1 - C_{20} , LH est -COOH et x un nombre entier tel que M_w varie de 300 à 10000 .

Des polydiméthylsiloxanes à extrémité α, ω -R-COOH (où R est un alkylène) sont commercialisés par la société SHIN-ETSU sous la dénomination X-22-162A et X-22-162C.

Les polyorganosiloxanes possédant un groupe diol ou diacide carboxylique à une extrémité ω sont utiles pour l'obtention de polyesters selon l'invention comportant des greffons polyorganosiloxanes.

Leur structure générale est :

10



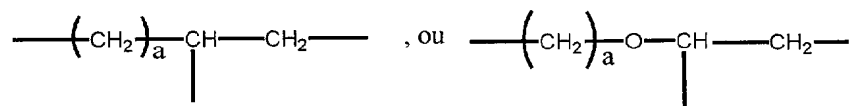
dans laquelle R^1 , LH et x sont tels que définis précédemment, R^3 représente H ou un groupe alkyle, de préférence en C_1 - C_4 , et

15

U est un radical tétravalent, hydrocarboné, de préférence en C_3 - C_{20} , pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que -O-, -S- et -N- (mais exempt de groupes polyalkyléthers).

De préférence U est choisi parmi l'un des radicaux (où $\text{R}^3 = \text{H}$)

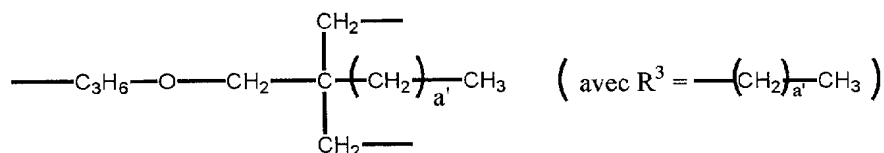
20



dans lesquels a est un entier variant de 1 à 10

ou :

25



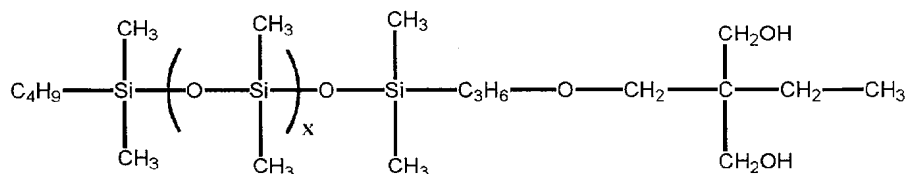
dans lequel a' est un entier de 1 à 5.

Parmi les polyorganosiloxanes ci-dessus, on préfère ceux pour lesquels $R^1 = -CH_3$.

Parmi les polyorganosiloxanes cités ne possédant qu'une seule extrémité réactive, on préférera ceux à extrémités diols ($L = -O-$).

5 On citera en particulier l'oligomère polysiloxane ω diol commercialisé par SHIN ETSU sous la dénomination X-22-176DX, $\overline{M}_n = 4000$, d'indice d'hydroxyle $I_{OH} = 2.67$.

On citera également le « SILAPLANE FM-DA11 de CHISSO AMERICA Inc. qui est un polydiméthylsiloxane α , ω bis {3-
10 (2'hydroxyéthoxy)-propyl}-diol de structure :

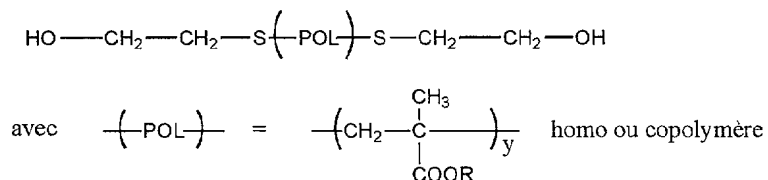


15 Ce produit est cité dans la demande internationale WO 99/26992.

D'autres polyorganosiloxanes convenant pour la présente invention sont les oligomères de méthacrylates de silicones, à extrémités fonctionnelles.

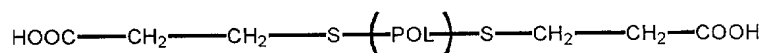
20 Les articles suivants : G. REUSMANN, Eur. Coat.J, 9, 52-53, 56, 58 (1999) et A. KNEBELKAMP, Farbe Lack, 105 (2) 24-26, 28-29 (1999) décrivent la synthèse générale de polyméthacrylates oligomères à extrémités α , ω diols par polymérisation des monomères méthacrylates en présence d'agent de transfert portant un hydroxyle (en particulier le 2-mercaptoéthanol) conduisant à des structures :

25



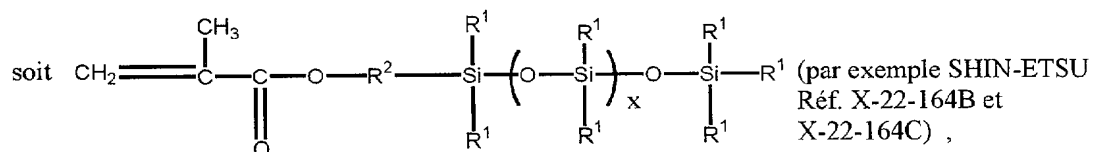
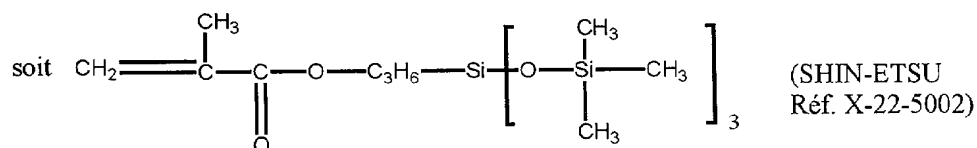
dans laquelle R est un radical alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, de préférence en C₁-C₅₀, un radical cyclique saturé ou non, de préférence en C₆-C₂₀ ou un radical polyorganosiloxane.

Si on utilise un agent de transfert à extrémité acide carboxylique (ex. l'acide mercaptopropionique), on obtiendra de la même façon une structure :

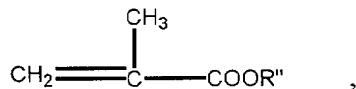


avec même signification que ci-dessus pour le (POL).

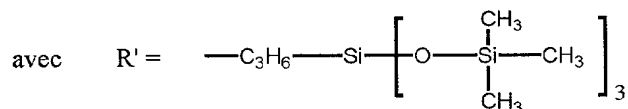
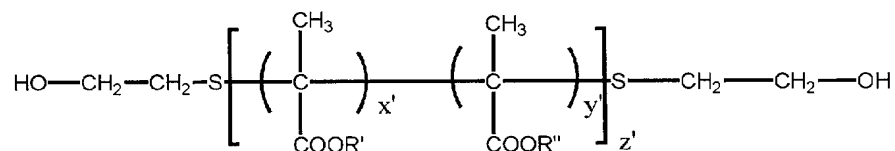
Si on polymérise par exemple un méthacrylate de silicone correspondant à :



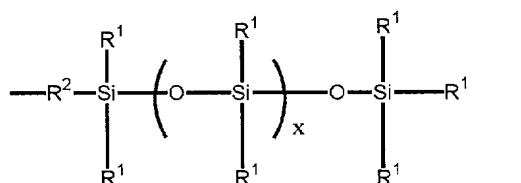
dans laquelle R¹ et R² sont tels que définis ci-dessus, en présence d'autre monomères méthacryliques



et d'agent de transfert 2-mercapto éthanol, on obtiendra un oligomère méthacrylate de silicone à extrémité α, ω diols du type :



ou



5 R'' étant un radical monovalent, de préférence un alkyle ou un alcényle linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{--C}_{50}$ ou un radical cyclique saturé ou non en $\text{C}_6\text{--C}_{20}$, et x , x' , y' et z' étant tels que la masse molaire moyenne en poids M_w du polyorganosiloxane varie de 300 à 10000.

10 Les radicaux oligomères divalents POL peuvent en outre dériver d'autres précurseurs oligomères que les polyorganosiloxanes, à l'exclusion des polyéthers, polyuréthanes, polyurées, polyamides, polythiocarbamates, polythiourées, qui possèdent soit un groupe réactif ---COOH soit ---OH à chaque extrémité α et ω de l'oligomère, soit deux groupes réactifs (ex. diol ou diacide) à une seule extrémité ω de l'oligomère.

Dans le premier cas, ils formeront après polycondensation un bloc «POL» dans le polyester-silicone ; dans le deuxième cas, ils formeront un greffon «POL» dans le polymère final.

15 La présence de tels radicaux POL non polysiloxaniques a pour principaux objectifs :

- d'améliorer les propriétés physicomécaniques du film ;
- d'augmenter la compatibilité du polymère formé.

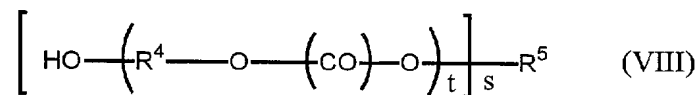
25 Par exemple, une séquence polyalkylène ou polyoléfine augmentera la compatibilité avec les huiles peu polaires hydrocarbonées et une séquence polyester aliphatique augmentera la compatibilité avec les huiles polaires hydrocarbonées.

Il est important de rappeler que sont exclus de l'invention les radicaux POL qui sont des polyéthers d'alkyles (également les polyacétals qui sont des polyéthers cycliques).

Ainsi, parmi les polymères réactifs autres que les polyorganosiloxanes décrits précédemment convenant pour la formation des radicaux POL, on peut citer les polyesters-polyols tels que les produits de réaction des polyols comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le néopentyl glycol, le 1,4-butanadiol, le propane-1,3-diol, le butane-1,4-diol, l'hexane-1,6-diol, le 1,6-cyclohexane diol, le furanediméthanol, le cyclohexane diméthanol, le glycérol, le triméthylpropane, le pentaérythritol et leurs mélanges, avec des acides polycarboxyliques, en particulier des acides dicarboxyliques ou leurs dérivés formant des esters, par exemple les acides succinique, glutarique et adipique, pimélique, azélaïque, sébacique, subérique, ou leurs diméthyl esters, l'anhydride phtalique ou le téréphtalate de diméthyle.

On peut également citer les polycarbonates-diols, tels que ceux décrits dans WO 98/44015.

Ces polycarbonates-diols répondent généralement à la formule :



dans laquelle R^4 est indépendamment un radical alkylène, alcénylène ou alcynylène, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, ayant de préférence 1 à 20 atomes de carbone, R^5 est un radical alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, ou trivalent, ayant de préférence 1 à 20 atomes de carbone, s est un entier égal à 2 ou 3 et t est tel que la masse molaire moyenne en poids de polymères est de 300 à 10000, de préférence 300 à 5000, et mieux de 300 à 2000.

Une autre classe de polymères convenant pour former les radicaux POL selon l'invention sont les polydiènes, de préférence hydrogénés et à extrémités hydroxyles ainsi que les polyoléfines à extrémités hydroxyles.

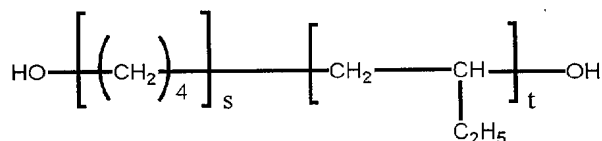
Ces polymères à extrémité hydroxyles sont définis par exemple dans le brevet FR 2.782.723. Ils sont de préférence choisis dans le groupe comprenant les homo et copolymères de butadiène, d'isoprène et de 1,3-pentadiène. Ce sont des oligomères de $M_w < 7000$, de
 5 préférence compris entre 1000 et 5000 présentant une fonctionnalité en hydroxyle (aux extrémités) comprises entre 1,8 et 3, et de préférence voisine de 2.

Ces polymères sont de préférence utilisés hydrogénés.

On citera en particulier les polybutaniène hydroxylés
 10 commercialisés par ATOFINA sous les marques POLY BD R-45HT et POLY BD R-20LM, qui seront utilisés de préférence hydrogénés.

On peut également utiliser des polyoléfines, homopolymères ou copolymères à extrémités α , ω hydroxylées tels que :

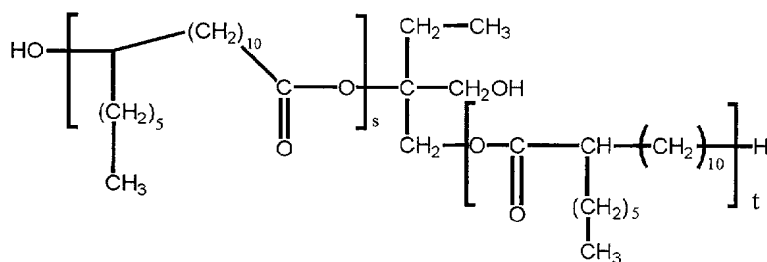
- les oligomères de polyisobutylène à extrémités α , ω
 15 hydroxyle ;
- les copolymères commercialisés par la société MITSUBISHI sous la marque POLYTAIL, avec, en particulier ceux de structure :



20

On peut encore citer les polyesters ramifiés à longue chaîne alkyle et porteurs d'au moins deux groupes réactifs tels que le poly(12-hydroxystéarate) à extrémités hydroxyle.

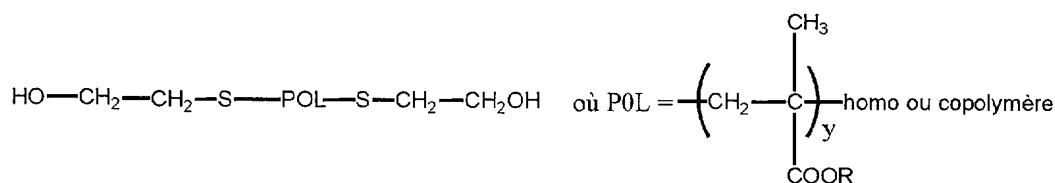
25 La réalisation de poly(12-hydroxystéarate) à extrémités hydroxyle est décrite dans l'article de RADHAKRISHNAN P.N., European Polymer Journal, 35, 2185-92 (1999) et dans le brevet indien 14 3864. Il est obtenu par auto-condensation de l'acide 12-hydroxystéarique sur lui-même, puis réaction avec un polyol pour
 30 consommer les groupes acides résiduels. La structure de l'oligomère est alors la suivante :



avec t tel que $M_w \approx 2000$.

Enfin, on peut citer les oligomères acryliques à extrémités α, ω diols. Ces oligomères résultent de la polymérisation de monomères (méth)acryliques (acide ou esters) en présence d'agent de transfert 2-mercaptoéthanol ($\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) qui conduit à des oligomères fonctionnalisés à chaque extrémité α, ω par un groupe hydroxyéthylsulfure :

10



où R est tel que défini précédemment.

Cet α, ω diol oligomère peut servir de « bloc » pour une polycondensation ultérieure (synthèse de polyester).

Comme indiqué précédemment, les radicaux CE sont des radicaux di ou trivalents, issus des diols ou triols utilisés comme coupleurs dans la polyestérification. Ils sont porteurs de 2 ou 3 groupes hydroxyle. Ils peuvent facultativement porter également des groupes siloxanes ou polyorganosiloxanes.

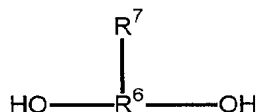
On distingue quatre classes principales de radicaux CE :

- les radicaux CE porteurs de groupes ionisables et/ou ionisés (à l'exception des groupes sulfoniques), tels qu'un groupe acide carboxylique, amine tertiaire (neutralisé ou quaternisé), un groupe carboxybétaine résultant d'un groupe amine tertiaire quaternisé par le

chloroacétate de sodium. Ces groupes ionisables favorisent la dispersion du polyester final dans l'eau ;

les agents de couplage précurseurs des radicaux CE porteurs de groupes ionisables ou ionisés peuvent être représentés par la formule :

5



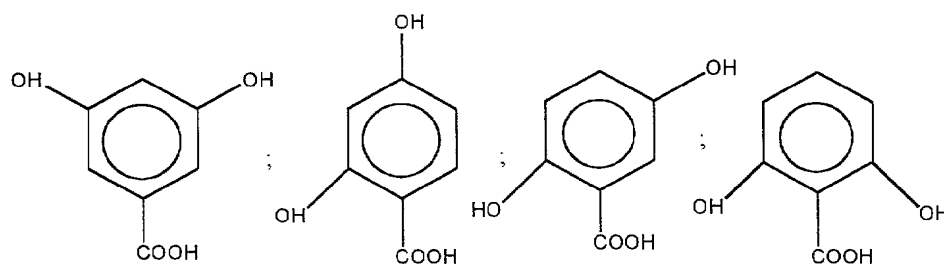
10 où R^6 est un radical organique trivalent ayant 2 à 25 atomes de carbone qui peut inclure un atome d'azote tertiaire, R^7 est un groupe ionique choisi parmi $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{PO}(\text{OM})_3$, $\text{N}(\text{R}^8)_2 \text{HX}$ et $\text{N}(\text{R}^8)_3 \text{X}$ où M est H ou un équivalent d'un cation soluble monovalent ou divalent tel que Na^+ , K^+ , Ca^{++} , et $\text{N}(\text{R}^8)_3\text{H}^+$, X est un anion soluble choisi parmi les
15 halogénures, OH et l'acide carboxylique déprotoné, et R^8 est un groupe phényle, cycloaliphatique ou un groupe aliphatique linéaire ou ramifié ayant 1 à 12 atomes de carbone. De préférence, R^8 est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi ces agents de couplage, on peut citer :

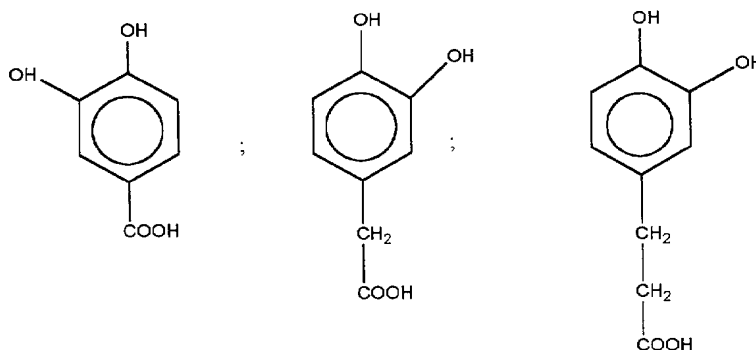
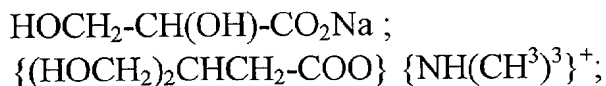
20

$(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$;

$\{\text{HO}(\text{CH}_2)_{a''}\text{CH}_2\}_2\text{NCH}_3$, où a'' est un entier de 1 à 3 ;



25



5



10 - Les radicaux CE peuvent résulter de l'estérification d'agents de couplage diols ou triols classiques

Il s'agit donc de diols ou triols aliphatiques en $\text{C}_3\text{-C}_{60}$, linéaires ou ramifiés, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tels que -O- (mais les alkyl ethers ou polyalkylethers en sont exclus), -S- ou -N- (groupe amine tertiaire seulement), saturés ou pouvant présenter des insaturations ; ou cycloaliphatiques $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires ou ramifiés en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$; ou aromatiques en $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyles en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$.

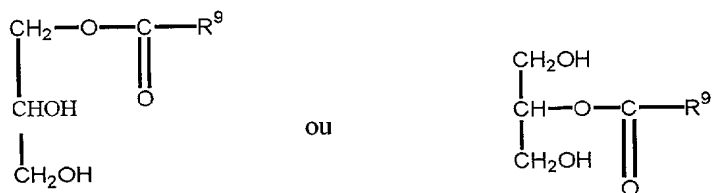
20 A titre d'exemple, on peut citer les motifs apportés par les α , ω -diols aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le 1,4-butanediol, le cyclohexanediméthanol. Et ceux cités dans EP 0.339.862 comme le diéthylèneglycol, le tétraéthylène glycol, le bis(hydroxyéthyl)téréphtalate, le cyclohexane diméthanol, le furané diméthanol et le glycérol.

25 - Les radicaux CE peuvent encore résulter de l'estérification de diols et triols à chaîne aliphatique longue pour apport d'affinité (ou solubilité) dans les huiles hydrocarbonnées.

Parmi ces diols et triols, on peut citer :

Les huiles naturelles ou synthétiques portant de 2 à 3 groupes hydroxyles

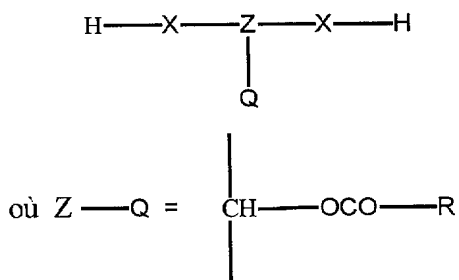
5 Les huiles préférées sont, bien entendu, les huiles portant deux groupes hydroxyle par chaîne comme les monoglycérides de structure :



10

R^9 étant une chaîne aliphatique linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée ayant de 6 à 50 atomes de carbone.

On citera par exemple, le monostéarate de glycérol. De tels
15 monoesters de glycérol répondent à la formule générale :

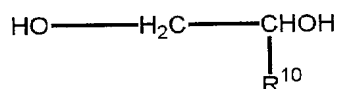


20 On peut également utiliser une huile comportant trois groupes hydroxyles par chaîne comme l'huile de ricin hydrogénée ou non, en évitant la réticulation du polymère (pour lui maintenir une bonne solubilité).

25 Parmi les diols à chaîne aliphatique longue, on peut encore citer les diols de structure $\text{HO} - \text{D} - \text{OH}$ où D est une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 40 atomes de carbone.

On citera en particulier le 1,12-dodécane diol et le 1,10-décanediol, ce dernier étant vendu par la société COGNIS sous le nom de SOVERMOL 110.

5 On peut également utiliser des diols de structure :



10 où R^{10} est une chaîne alkyle de longueur $\text{C}_8\text{-C}_{30}$, en particulier R^{10} = mélange $\text{C}_{24}\text{-C}_{28}$ ou R^{10} = mélange $\text{C}_{20}\text{-C}_{24}$.

Ces diols sont vendus par la société ATOFINA sous le nom commercial de VIKINOL.

- Enfin, on citera les dimères-diols sont des diols ramifiés, généralement en C_{36} , souvent en mélanges, aliphatiques et/ou alicycliques préparées à partir des « acides gras dimères » qui sont des composés de même structure mais possédant deux extrémités acide carboxylique (au lieu d'extrémités diol).

20 Comme indiqué dans l'article de R. HÖFER, European Coating Journal, mars 2000, pages 26-37, la transformation des acides gras dimères en dimères diols peut être faite :

- soit par hydrogénation d'esters méthyliques des acides gras dimères,
- soit par dimérisation directe de l'alcool oléique.

25 Pour une définition des acides gras dimères, on pourra se reporter aux brevets US 3.157.681 et 5.998.570.

30 On citera, en particulier, les dimères diols vendus par la société COGNIS sous les noms commerciaux de SOVERMOL 908 (à 97,5% en pureté de dimère) et de SOVERMOL 650 NS (à 68% en pureté de dimère).

Le radical DC, identique ou différent, est un radical divalent ou trivalent résultant de l'estérification d'un diacide ou triacide carboxylique ou d'un dérivé de ceux-ci, tel qu'un anhydride, dianhydride, dihalogénure d'acide, en particulier un dichlorure d'acide, un diester en C₁-C₄, par exemple un diméthyle ou diéthyle ester.

De préférence, le radical DC est issu d'un diacide carboxylique ou d'un dérivé de celui-ci.

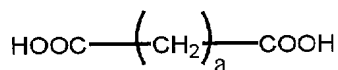
Les diacides, voire triacides, leurs anhydrides, chlorures ou diesters, ou encore les dianhydrides d'acides carboxyliques utilisables sont de toute nature chimique. Ils peuvent être :

- à chaîne alkyle ou alcényle en C₃-C₅₀, linéaire ou ramifiée, pouvant comporter une ou plusieurs insaturations conjuguées ou non, pouvant comporter des cycles saturés ou non, et être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes du type -O-, -S-, -N- ;
- à chaîne cycloalkyle en C₈-C₃₀ (y compris les deux atomes des groupes acides ou dérivés d'acide), éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes alkyle en C₁-C₁₀ ;
- à chaîne aromatique C₈-C₃₀ (y compris les deux atomes de carbone des groupes acides ou dérivés d'acide), éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes alkyle en C₁-C₁₀.

Une première classe de diacides ou dérivés est constituée par les diacides et dérivés porteurs de groupes ionisés ou ionisables tels que définis en liaison avec les radicaux CE.

Une seconde classe de diacides ou dérivés est constituée par les diacides et dérivés classiques tels que les diacides aliphatiques ou leurs dérivés dichlorure et diesters, en particulier les diesters d'alkyle en C₁-C₆ tel que méthyle et éthyle et les diacides et dérivés aromatiques.

Parmi ces diacides et dérivés aliphatiques, on peut citer ceux de formule :



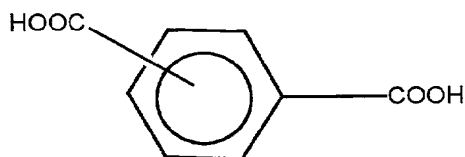
5 où a est un entier de 2 à 20 ;
comme par exemple, les acides adipique, glutarique, succinique, pimélique, azélaïque, sébacique, subérique, et leurs dérivés.

On peut encore citer comme diacide aliphatique l'acide itaconique et l'acide maléïque.

10 Parmi les diacides aromatiques et dérivés, on peut citer :

- les acides de formule :

15



20

dans laquelle le second groupe acide COOH est en position ortho, méta ou para, le cycle benzénique pouvant être éventuellement substitué, en particulier par un ou plusieurs groupes alkyles, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_6$:

25 - les acides anthracène, 1,8-naphtalène, 1,4-naphtalène et biphényl dicarboxyliques, éventuellement substitués, en particulier par un ou plusieurs groupes alkyles, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_6$;

- les dérivés dichlorures et diesters, en particulier les diesters d'alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ tels que méthyle et éthyle, de ces acides ; et

30 - leurs mélanges.

En particulier, l'utilisation de mélanges de diacides aliphatiques et diacides aromatiques permet d'ajuster les propriétés

physicomécaniques du polymère final et la résistance à l'eau du film obtenu.

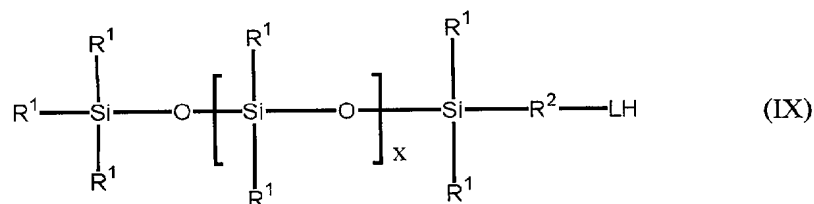
De tels diacides aliphatiques et aromatiques sont décrits dans le brevet US 5.998.570.

5 Une troisième classe de diacides est constituée par les acides gras dimères. Ces acides sont définis en particulier dans le brevet US 3.157.681.

Les groupes terminaux A des polyester-siloxanes de l'invention peuvent en particulier représenter des groupes polyorganosiloxanes monovalents.

Ces groupes sont issus de l'estérification de polydiorganosiloxanes comportant un seul groupe hydroxyle, acide carboxylique ou époxyde.

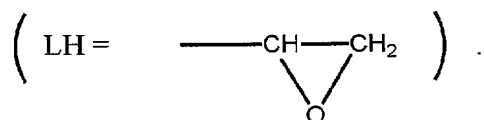
Les polyorganosiloxanes peuvent être représentés par la



20 dans laquelle R^1 , R^2 , LH et x ont la même signification que précédemment.

De tels polyorganosiloxanes sont disponibles dans le commerce auprès de la société SHIN-ETSU sous les dénominations X-22-4015 (LH=OH), X-22-3701 E (LH=COOH), KF-100T et KF-101

25



Les polyester-siloxanes de l'invention peuvent être synthétisés par des réactions de polyestérification (y compris transestérification) classiques, mais, certains réactifs doivent nécessairement être présents.

- 5 Au moins, un des réactifs doit contenir des segments (blocs ou greffons) polyorganosiloxanes.

10 Ce réactif sera le plus souvent un diacide carboxylique, diol ou diépoxyde précurseur du radical oligomère POL. Lorsque les deux fonctions réactives se trouvent à chaque extrémité du radical POL on obtiendra un bloc dans le polycondensat. Si les deux fonctions réactives sont liées à une même extrémité du radical POL, on obtiendra un greffon. Dans le cas d'un mélange de ces réactifs, on obtiendra un mélange de greffons et de blocs dans le polycondensat final.

- 15 Ce peut être également un réactif limiteur de chaîne précurseur des radicaux A tels que définis ci-dessus.

20 L'autre réactif nécessaire est constitué d'au moins un diacide carboxylique précurseur du radical DC ou d'un dérivé de celui-ci, soit d'au moins un prépolymère à extrémités réactives OH, soit d'au moins un agent de couplage à extrémités réactives OH et/ou époxy précurseur du radical CE.

Bien que cela ne soit pas obligatoire, de préférence le milieu réactionnel comprend outre les réactifs nécessaires, au moins un agent de couplage précurseur de radical CE.

- 25 Dans le cas particulier où on veut obtenir au final un polycondensat en dispersion aqueuse, on choisira au moins un agent de couplage précurseur de radical CE ou un réactif précurseur du radical DC porteur d'un groupe ionisé ou ionisable.

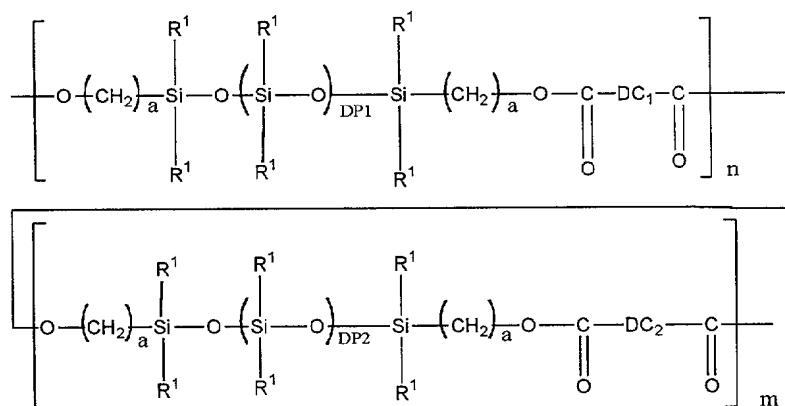
30 Dans le cas où on veut obtenir au final un polycondensat soluble dans les huiles hydrocarbonées (volatiles ou non), on utilisera :

- soit un agent de couplage précurseur d'un groupe CE lipophile ;
- soit un acide carboxylique gras dimère, éventuellement en mélange avec d'autres diacides carboxyliques ;
- soit un dimère-diol ;
- 35 - soit un précurseur de groupe oligomère POL polydiène ou polyoléfine ou poly-12-hydroxystéarate ;
- soit un limiteur de chaîne A-ZH où A est un radical alkyle à longue chaîne ($C \geq 8$) ;
- soit une combinaison de ces réactifs.

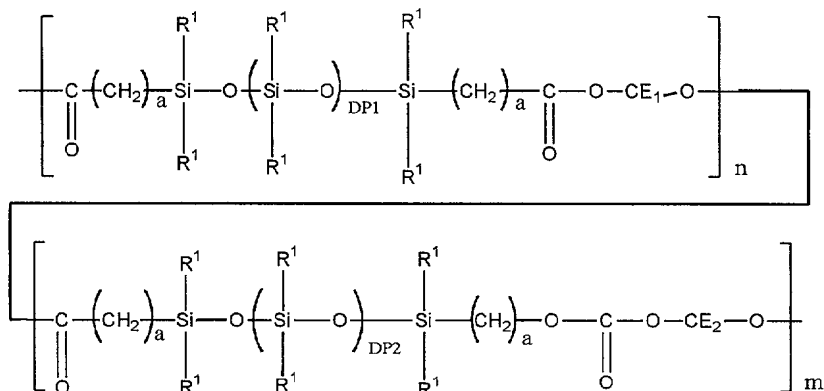
Les exemples suivants illustrent certaines structures de polyester-siloxane selon l'invention.

5 a) Polyesters contenant des blocs silicones (ou greffons silicones)
de longueurs différentes

On peut les illustrer, pour les blocs, en partant de deux
 oligomères de siloxane α, ω -OH, de longueurs différentes (degrés de
 polymérisation différents DP1 et DP2) et en utilisant, par exemple,
 deux diacides différents (par exemple un diacide aliphatique et un
 10 diacide aromatique) :



15 On aurait pu aussi partir de deux silicones de degré de
 polymérisation DP différents mais à extrémités α, ω -COOH et
 envisager la réaction avec deux coupleurs diols de nature différente.

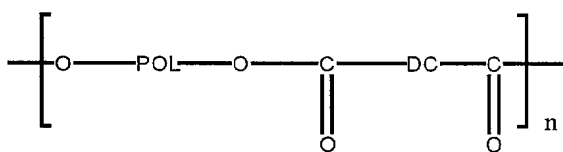


Ceci est valable quelle que soit la nature du radical POL. Ainsi, on peut travailler avec un mélange de précurseur de POL de même nature mais de DP différents.

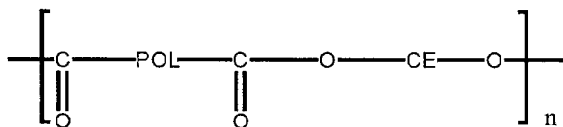
5

b) Polycondensats sans coupleur ou avec coupleur(s)

Sans coupleur, on aura une structure type :



ou

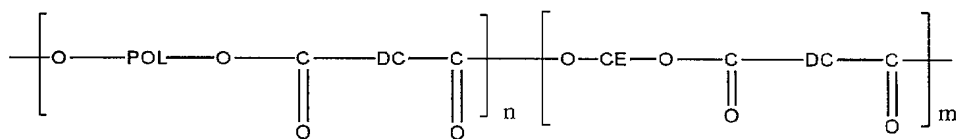


10

suivant que l'on part d'un (ou plus) précurseur(s) de POL à extrémités -OH ou à extrémités -COOH (cas des silicones en particulier).

15

Avec coupleur, et dans le cas d'un précurseur de POL à extrémités -OH réactives vis-à-vis d'un acide carboxylique, on aura une structure type :

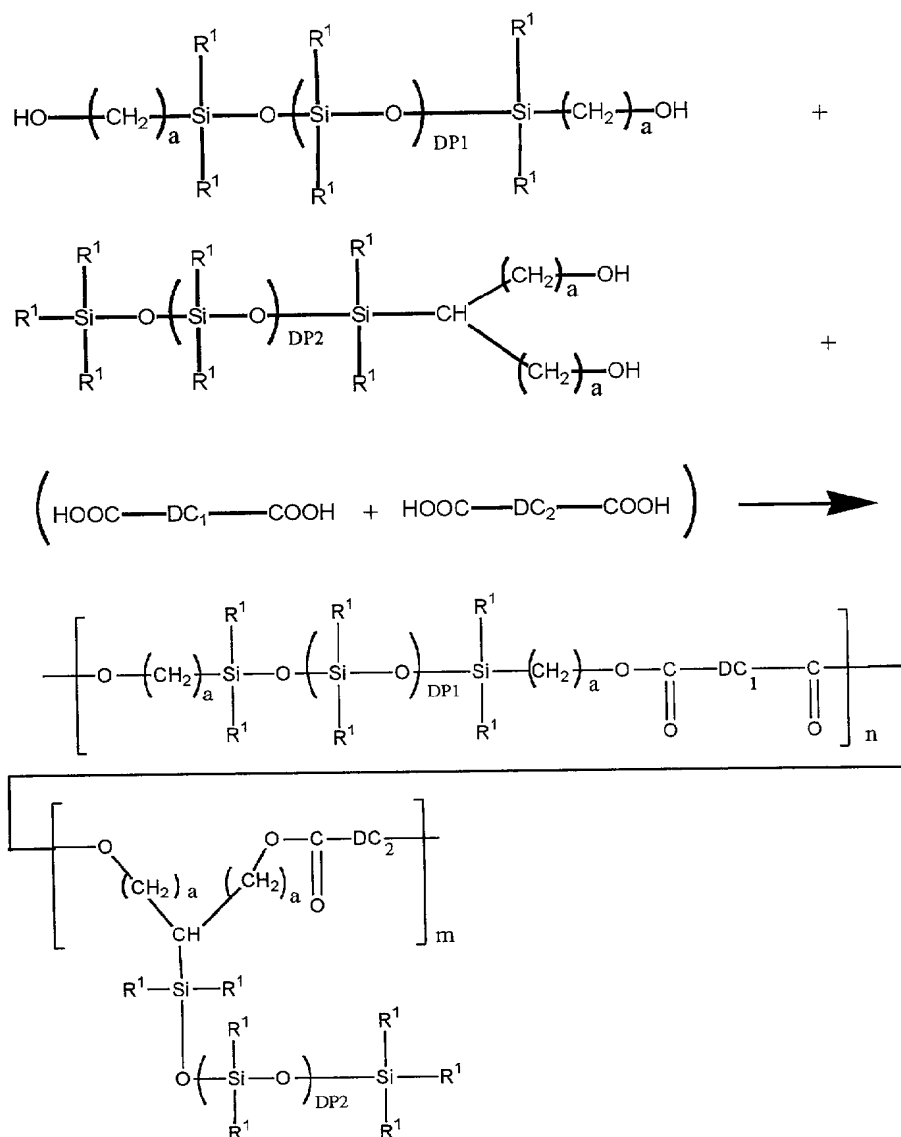


20

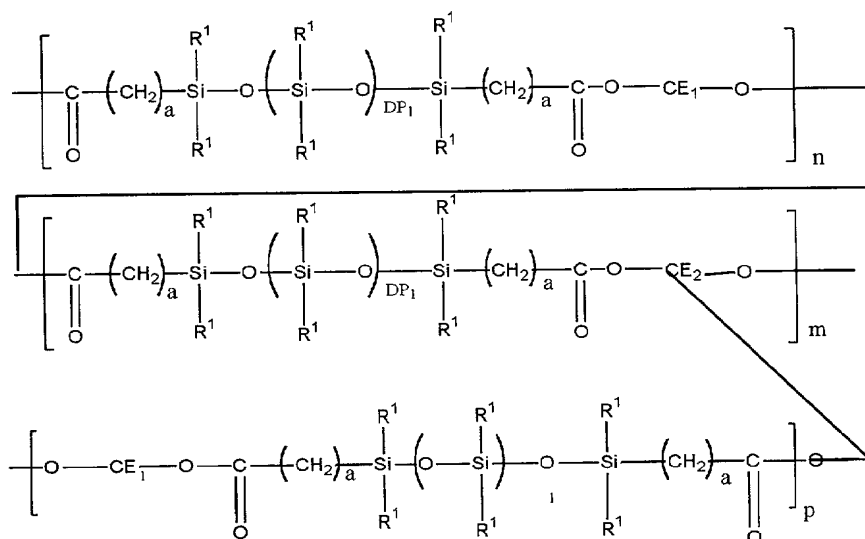
c) Polyesters à blocs silicones et à greffons siliconés

1. On peut les obtenir en travaillant avec un mélange de précurseurs de POL silicones dont l'un est α, ω difonctionnel et
 5 l'autre seulement ω difonctionnel comme déjà indiqué.

Exemple : cas de silicones à extrémités diols.

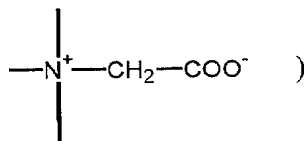


2. Mais on peut aussi obtenir des ramifications avec une silicone α, ω difonctionnelle et un coupleur ou un diacide carboxylique trifonctionnel. Par exemple, en travaillant cette fois avec une silicone à extrémité α, ω di-COOH et un coupleur trifonctionnel (diol) et un coupleur difonctionnel :

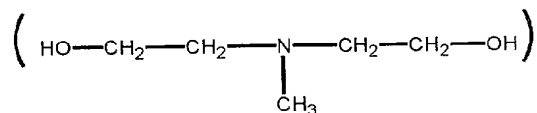


- 10 d) Polyesters contenant des groupes ionisables ou ionisés pour mise en dispersion aqueuse ultérieure

- On choisira par exemple un coupleur « CE » à groupe amine tertiaire ultérieurement neutralisable (par un acide minéral ou organique) ou quaternisable (par exemple sulfate de diméthyle ou dérivé halogéné conduisant à un groupe cationique ou quaternisable par du chloroacétate de sodium conduisant à un groupe bêtaïne



- 20 Ce coupleur à groupe amine tertiaire peut par exemple être la N-méthyl-diéthanol amine

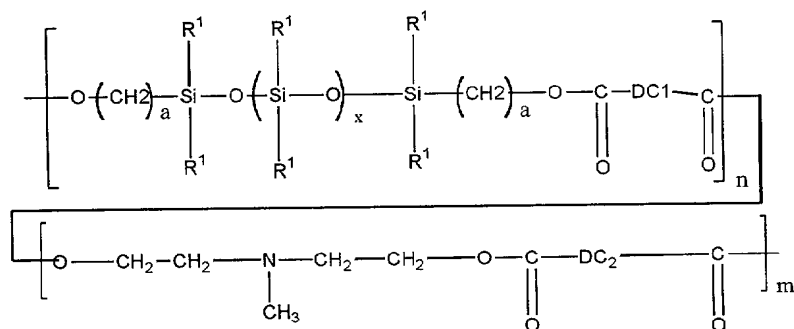


Réactifs : (mélanges équimolaires)

- 5 Mélange POL, CE {1 « POL » Silicone avec groupe OH en α , ω
 {1 « CE » = N-méthyl diethanol amine
 Mélange DC → {1 DC « classique » aliphatique HOOC-DC₁-COOH
 {1 DC « classique » aromatique HOOC-DC₂-COOH

10

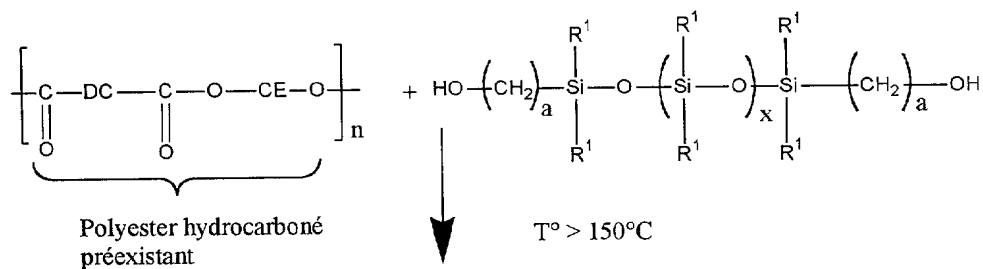
La polycondensation conduira à une structure du type :

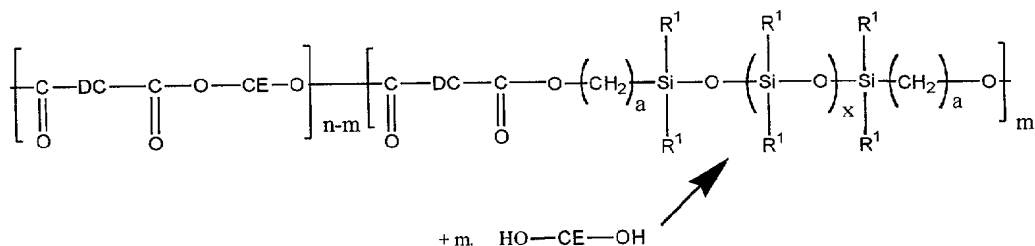


15

e) Transestérification de polyesters hydrocarbonés et préexistants par des oligomères silicones à extrémités α , ω -OH

- En transposant ici la réaction de transestérification décrite dans
 US 5.919.441 à des polyesters holoesters hynés commerciaux,
 20 préexistants (de préférence aliphatiques et obtenus par condensation
 avec un acide gras dimère), suivant des schémas réactionnels :



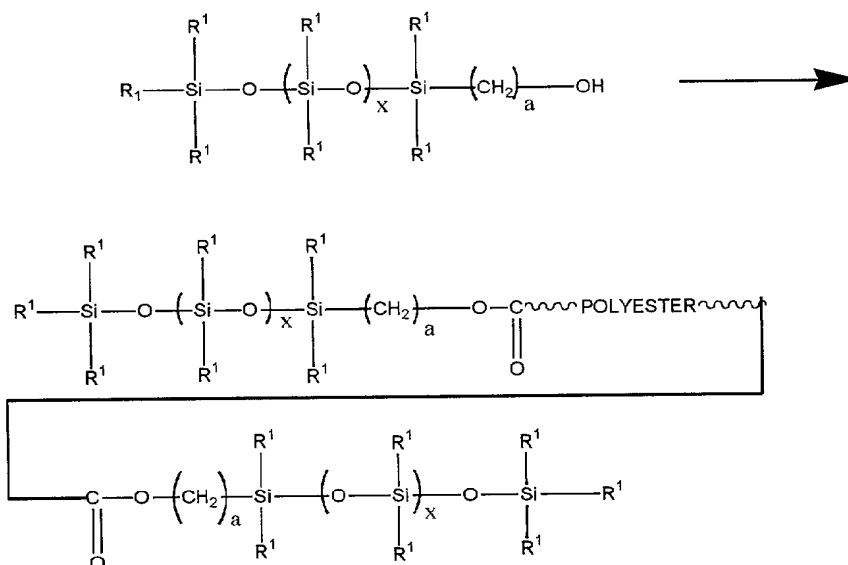


- 5 f) Traitement des extrémités de chaînes réactives (-OH et/ou -COOH) d'un polyester hydrocarboné pré-existant par une silicone possédant une seule extrémité réactive (stoppeur A-Z-H silicone)

Ce traitement particulier des extrémités de chaînes réactives d'un polyamide déjà existant par un stoppeur silicone A-Z-H est décrit dans le brevet US 5.919.441.

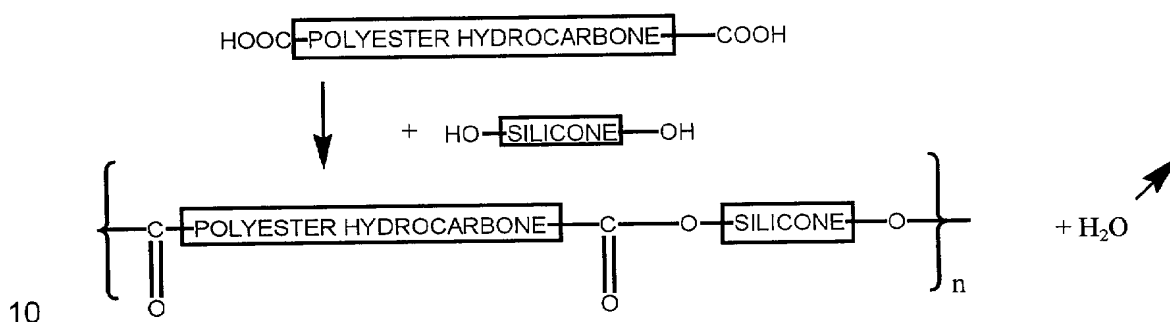
- 10 On transpose ici la réaction au cas d'un polyester hydrocarboné préexistant avec des extrémités α , ω soit -OH, soit -COOH-

1. Un premier exemple de schéma réactionnel peut être :

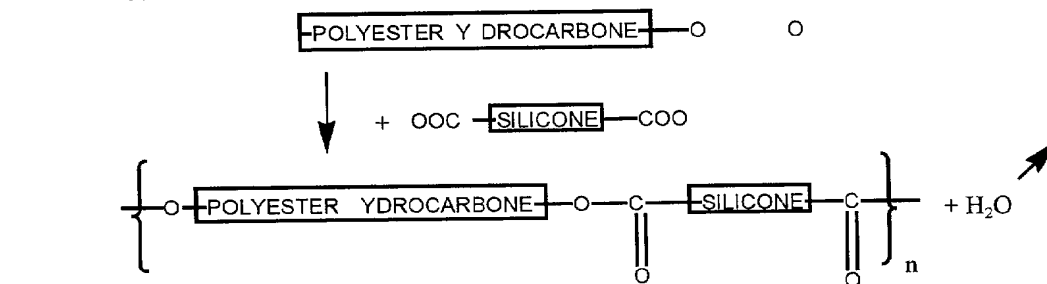


- 20 Si la terminaison du polyester préexistant est α , ω , on opérera avec une silicone à une seule extrémité -COOH.

- 2) On peut aussi utiliser le même type de polyester à extrémité fonctionnelle, et si le polyester est de degré de polymérisation DP relativement faible ≤ 10.000 , on peut effectuer une réaction de couplage avec une silicone α, ω difonctionnelle (diol ou diacide) ou seulement ω fonctionnelle (diol ou diacide). Cette voie est également décrite dans le brevet US 5.919.441. Le schéma réactionnel est alors, par exemple :



ou



- 15 Pour les conditions opératoires, on utilisera les mêmes que celles décrites dans le brevet US 5.919.441. On travaillera en général en solution dans le xylène pour distiller l'eau formée au cours de la polycondensation ou de la monocondensation (premier cas 1) par distillation azéotropique vers 180°C . On choisira de préférence des polyesters initiaux provenant de la condensation avec un acide gras dimère (ou un dimère-diol).
- 20

Les conditions opératoires générales de la réaction de polyestérification sont les conditions classiques pour les réactions de polyestérification.

5 Dans le cas des réactions avec des diacides, anhydrides d'acides ou diesters (méthyle ou éthyle) et diols, on opère classiquement à hautes températures ($150 \leq T^{\circ}\text{C} \leq 250^{\circ}\text{C}$), soit en absence de solvants (en milieu fondu) soit dans un solvant de haut point d'ébullition qui donne un azéotrope avec l'eau (par exemple le xylène dans le cas d'utilisation des diacides).

10 Pour avoir un taux de conversion élevé, il faut avantageusement :

- a) - soit distiller l'eau formée par la condensation diacides + diols ;
- soit distiller les alcools court (MeOH ou EtOH) provenant de la transestérification ou lorsqu'on part des diméthyle ou diéthylesters
- 15 de diacides carboxyliques ;
- b) établir ensuite un vide partiel (abaisser la pression progressivement dans le réacteur au fur et à mesure de la distillation) pour obtenir une polycondensation de degré de polymérisation DP suffisant ;
- c) utiliser préférentiellement des catalyseurs.

20

Des exemples de conditions de réaction, transposables aux polyesters de l'invention, sont donnés par exemple dans le brevet US 5.998.570.

Des catalyseurs utilisables sont également cités dans le brevet US 5.998.570.

25

Parmi ces catalyseurs, on peut citer les acides minéraux tels que l'acide phosphorique ou les sels d'étain tels que l'oxyde de dibutyl-étain ou des sels de zinc .

L'importance de la stoechiométrie molaire des réactifs est soulignée dans le brevet US 5.998.570 et, la demande internationale

30 WO 00/40216. On doit en effet opérer dans des conditions où le rapport [diacides ou dérivés (provenant des précurseurs des groupes POL)] / [diols (provenant des précurseurs des groupes CE et POL)] \approx 1 et ceci durant toute la réaction pour avoir un degré de polymérisation suffisant.

35

Pour les réactions utilisant des dichlorures d'acides, on peut se référer à l'art de Polym. Prép., 31 (1) 318-19 (1990).

Les réactions sont faites alors en milieu solvant des deux réactifs et dans des conditions plus douces. Chaque mélange des réactifs est fait en milieu solvant :

- * diols + solvantsolution 1
- * dichlorures d'acides + solvant.....solution 2

La solution 1 est généralement introduite dans le réacteur sous agitation et sous azote et on ajoute progressivement dans le milieu la solution 2 des dichlorures d'acides à basse température ($T \approx 0$ à 5°C). On élève ensuite progressivement la température ($25^{\circ}\text{C} \leq T \leq 80^{\circ}\text{C}$) jusqu'à réaction totale. Température et durée de la réaction sont variables et sont adaptées à chaque fois à la réactivité du mélange de constituants choisis.

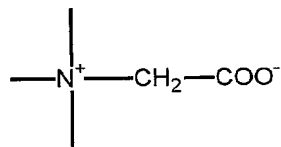
Dans le cas particulier de la mise en dispersion aqueuse des polyesters contenant des groupes ionisables ou ionisés, il faut au moins partiellement neutraliser ces groupes.

Les groupes ionisables comprennent :

- les $-\text{COOH}$ qu'il faut neutraliser par une base ou aminoalcool ;
- les groupes aminés tertiaires qu'on peut neutraliser par un acide minéral ou organique.

Les groupes ionisés comprennent :

- les groupes aminés tertiaires qui auront été quaternisés soit par un sulfate de dialkyle ou halogénure d'alkyle pour donner des groupes cationiques.
- Soit par du chloroacétate de Na pour donner des groupes bétaines,



Conformément à l'invention, ces polycondensats, éventuellement purifiés, peuvent être ensuite utilisés à la préparation d'un pseudo-latex stable qui sera constitué de particules solides dudit polycondensat neutralisé à l'aide d'un agent neutralisant convenable qui peut être soit une base minérale ou organique lorsque le groupe ionisable est anionisable telles que par exemple des fonctions acide carboxylique, soit un acide minéral ou organique lorsque le groupe est porteur de fonctions cationisables telles que par exemple des fonctions amines tertiaires, soit un halogénure d'alkyle en vue de procéder spécifiquement à la quaternisation d'amines tertiaires. Selon l'invention, le taux de neutralisation peut aller de 10% à 100%, de préférence de 20 à 100%.

A l'inverse d'un procédé conventionnel de préparation de pseudo-latex qui consiste à dissoudre un polymère insoluble dans l'eau dans un solvant organique, soluble ou partiellement soluble dans l'eau, à introduire dans la solution organique de polymère ainsi
5 obtenue un tensioactif, un mélange de tensioactifs ou un polymère colloïde protecteur ou bien encore un mélange tensioactif(s)/polymère colloïde protecteur, et ceci dans le but d'obtenir une bonne stabilisation des particules, puis à disperser (émulsion) sous agitation la dispersion ainsi obtenue dans de l'eau et à procéder ensuite à
10 l'élimination du solvant organique par évaporation sous vide, ce qui conduit à une suspension aqueuse de particules de polymère enrobées de tensioactif(s) et/ou de polymère colloïde protecteur, les polycondensats à séquences polyester utilisées dans le cadre de l'invention, puisqu'ils comportent des fonctions ioniques
15 partiellement ou totalement neutralisées apportant aux polycondensats une « autodispersabilité » dans l'eau, permettent d'obtenir des pseudo-latex particulièrement stables en l'absence de tout stabilisant hydrophile, de tensioactif ou de colloïde protecteur.

Il va de soi que la nature de l'agent neutralisant qu'il convient
20 d'utiliser pour neutraliser le polycondensat polyester et le taux de neutralisation sont fonction de la nature des fonctions ionisables portées par ce dernier.

Lorsque ledit polycondensat comporte une fonction anionisable telle que par exemple une fonction acide carboxylique, l'agent
25 neutralisant peut être une base minérale telle que la soude, la potasse ou l'ammoniaque, ou une base organique telle qu'un aminoalcool choisi notamment parmi le 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP), la triéthanolamine, la triisopropanolamine (TIPA), la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la tri(2-hydroxy)-1-propylamine, le 2-amino-2-
30 méthyl-1,3-propanediol (AMPD), et le 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol ou bien une diamine telle que la lysine.

Lorsque le polycondensat comporte une fonction cationisable du type amine tertiaire, l'agent neutralisant peut être un acide minéral tel que l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide
35 lactique, l'acide glycolique ou l'acide mandélique. L'agent neutralisant peut être aussi un agent quaternisant de la fonction amine tertiaire, comme par exemple les halogénures d'alkyles et en

particulier le iodure de méthyle, le bromure d'éthyle ou le chlorure d'éthyle.

La neutralisation peut être réalisée soit in-situ dans la solution du polycondensat polyester dans le solvant organique par addition de la quantité déterminée d'agent neutralisant, soit lors de la préparation de l'émulsion, l'agent neutralisant se trouvant alors dans la phase aqueuse de l'émulsion.

Le solvant organique utilisé doit être un solvant volatil ou un mélange de tels solvants présentant un point d'ébullition inférieur à celui de l'eau et être par ailleurs miscible ou partiellement miscible à l'eau. Un tel solvant organique est de préférence choisi parmi l'acétone, la méthyléthylcétone, le tétrahydrofurane, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'isopropanol et l'éthanol.

Après l'obtention du polycondensat polyester siliconé partiellement ou totalement neutralisé dans le solvant organique, on procède alors à la préparation d'une émulsion en versant, sous agitation, à la solution organique obtenue, une quantité appropriée d'eau contenant éventuellement un agent anti-mousse dont le rôle sera de faciliter l'évaporation ultérieure de la phase organique.

Comme indiqué précédemment, on peut, selon une variante du procédé, opérer la neutralisation des fonctions ionisables du polycondensat lors de la formation même de l'émulsion en versant une solution aqueuse contenant la quantité requise de l'agent neutralisant.

Lors de la formation de l'émulsion, l'agitation est de préférence réalisée à l'aide d'un disperseur cisailant du type Moritz ou Ultra Turrax ou Raineri équipé de pâles défloculantes.

L'émulsion ainsi obtenue est particulièrement stable sans qu'il soit nécessaire d'employer un agent tensioactif dans la mesure où les groupes ioniques du polycondensat Polyester se placent à l'interface avec l'eau et protègent les gouttelettes de la coalescence par répulsion électrostatique.

Après formation de l'émulsion à une température comprise entre la température ambiante et 70°C environ, on procède alors à l'évaporation sous pression réduite du solvant organique jusqu'à son élimination totale, ladite évaporation étant de préférence réalisée sous léger chauffage.

On obtient ainsi finalement un pseudo-latex, c'est-à-dire une dispersion aqueuse de particules du polycondensat, qui est exempte de

tout tensioactif ou de tout autre stabilisant hydrophile, tout en étant très stable.

La taille moyenne des particules constituant le pseudo-latex, ainsi que leur polydispersité, peuvent être réglées en faisant varier, lors de la préparation dudit pseudo-latex, les proportions respectives entre le polycondensat, le solvant organique et l'eau, ou en faisant varier le taux de neutralisation ou la nature de l'agent neutralisant.

Selon un mode de particulier de réalisation des pseudo-latex utilisés dans le cadre de la présente invention, la taille moyenne des particules constituant ledit pseudo-latex est comprise entre 5 et 400 nanomètres, de préférence entre 10 et 250 nanomètres.

La polydispersité en taille desdites particules, mesurée par diffusion quasi-élastique de la lumière est, quant à elle, généralement inférieure à 0,5, et de préférence inférieure à 0,3.

La quantité de polyester-siloxane présent dans les compositions de la présente invention peut varier de 0,1 à 99% en poids par rapport au poids total de la composition, mais varie de préférence de 0,5 à 50% en poids.

La composition selon l'invention comprend de préférence un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec les tissus cutanés comme la peau, les muqueuses et les cheveux. Elle peut se présenter sous forme d'une émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H) ou d'une émulsion multiple, d'un gel, d'une solution huileuse, hydroalcoolique ou aqueuse. Selon un mode préféré de l'invention, elle se présente sous forme d'émulsion notamment H/E ou E/H.

On entend ici par « émulsion » aussi bien des dispersions sans émulsifiants que des dispersions comportant des émulsionnants ou encore des dispersions stabilisées par des particules solides ou par des sphérules lipidiques de type ionique ou non ionique.

La nature de la phase huileuse de la composition de l'invention n'est pas critique et peut être constituée de tous les corps gras et notamment les huiles, classiquement utilisés dans le domaine cosmétique.

La phase huileuse comprend au moins une huile, de préférence une huile volatile.

Par huile on entend tout composé non aqueux liquide à température ambiante (20°C). Les huiles volatiles sont en particulier des huiles de pression de vapeur allant de 0,26 Pa à 40.000 Pa, mesurée à pression atmosphérique (760 mm Hg) et température
5 ambiante (20-25°C), de préférence de 0,02 à 300 mm de Hg.

Parmi les huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut notamment citer par exemple les huiles d'origine végétale (jojoba, avocat, sésame, tournesol, maïs, soja, carthame, pépins de raisin), les huiles d'origine minérale (vaseline, isoparaffines
10 éventuellement hydrogénées), les huiles de synthèse (myristate d'isopropyle, octanoate de cétéaryle, polyisobutylène, palmitate d'éthyl-hexyle, alkyl-benzoates), les huiles de silicones volatiles ou non volatiles telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) et les cyclodiméthylsiloxanes ou cyclométhicones, notamment le
15 cyclohexadiméthylsiloxane et le cyclopentadiméthylsiloxane, et les huiles fluorées ou fluorosiliconées, et leurs mélanges. Les corps gras, autres que les huiles, susceptibles d'être présents dans la phase huileuse comprennent, entre autres, les acides gras non liquides, par exemple ayant au moins 10 atomes de carbone, les alcools gras non
20 liquides, par exemple ayant au moins 10 atomes de carbone tels que l'alcool stéarylique, l'alcool cétylique et l'alcool cétéarylique, les cires, les gommes et leurs mélanges.

De préférence, la phase huileuse contient une ou plusieurs huiles hydrocarbonées et/ou une ou plusieurs huiles de silicone et/ou
25 de l'eau et/ou un ou plusieurs alcools en C₁- C₄ et/ou un ou plusieurs esters en C₁- C₄.

Par huile hydrocarbonée on entend des huiles comportant essentiellement des atomes de C et H et éventuellement un ou plusieurs groupes choisis parmi -OH, -COOH, les esters y compris les
30 carbonates et les éthers.

Parmi les cires on citera plus particulièrement celles ayant un point de fusion de 30 à 140 °C et mieux 40 à 140°C comme la cire d'abeille, la cire de carnauba, l'ozokérite, les cires de polyéthylène, les cires microcristallines et les cires de silicone.

Une cire au sens de l'invention est un composé gras solide à température ambiante (20°C), cristallisé ayant un point de fusion \geq 30°C et susceptible de structurer la composition.

Une phase huileuse préférée comprend au moins une huile volatile constituée d'hydrocarbures linéaires, cycliques ou ramifiés et ayant un point d'ébullition inférieur à 250°C seule ou en association avec au moins une cyclométhicone volatile.

En général, la phase huileuse représente 1 à 70% en poids du poids total de la composition.

En général, les compositions cosmétiques classiques comportent des taux relativement élevés d'huiles volatiles.

De façon surprenante, les compositions selon l'invention permettent d'utiliser des taux relativement faibles d'huiles volatiles, 5 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition sans nuire à la bonne tenue du dépôt.

Dans les compositions de l'invention sous forme d'émulsion, la phase aqueuse de la composition peut être présente à raison de 1 à 80% en poids, et de préférence à raison de 30 à 70% en poids par rapport au poids total de la composition, et la phase huileuse peut être présente à raison de 5 à 70% en poids, et de préférence à raison de 10 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les émulsions peuvent contenir au moins un émulsionnant choisi parmi les émulsionnants amphotères, anioniques, cationiques ou non ioniques, utilisés seuls ou en mélange.

Les émulsionnants sont choisis de manière appropriée suivant l'émulsion à obtenir : émulsions eau-dans-l'huile (E/H) ou huile-dans-eau (H/E).

Pour les émulsions huile-dans-eau (H/E), on peut citer par exemple les émulsionnants suivants:

- comme émulsionnants amphotères, les N-acyl-aminoacides tels que les N-alkylaminoacétates et le cocoamphodiacétate disodique et les oxydes d'amines tels que l'oxyde de stéaramine;
- comme émulsionnants anioniques, les acylglutamates tels que le "disodium hydrogenated tallow glutamate" (A" (Am HS-21[®] commercialisé par la société AJINOMOTO) ; les acides

carboxyliques et leurs sels tels que le stéarate de sodium ; les esters phosphoriques et leurs sels tels que le "DEA oleth-10 phosphate" ; les sulfosuccinates tels que le "Disodium PEG-5 citrate lauryl sulfosuccinate" et le "Disodium ricinoleamido MEA sulfosuccinate" ;

- comme émulsionnants cationiques, les alkyl-imidazolidinium tels que l'éthosulfate d'isostéaryl-éthylimidonium ; les sels d'ammonium tels que le chlorure de N,N,N-triméthyl-1-docosanaminium (Behentrimonium chloride) ;
- comme émulsionnants non ioniques, les esters et éthers d'oses tels que le stéarate de sucrose, le cocoate de sucrose, et le mélange de stéarate de sorbitan et de cocoate de sucrose commercialisé par la société ICI sous la dénomination Arlatone 2121[®] ; les esters de polyol, notamment de glycérol ou de sorbitol, tels que le stéarate de glycéryle, le stéarate de polyglycéryl-2, le stéarate de sorbitan ; les éthers de glycérol ; les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés, tels que l'éther oxyéthyléné, oxypropyléné de l'alcool laurique à 25 groupes oxyéthylénés et 25 groupes oxypropylénés (nom CTFA "PPG-25 laureth-25") et l'éther oxyéthyléné du mélange d'alcools gras en C₁₂-C₁₅ comportant 7 groupes oxyéthylénés (nom CTFA "C₁₂-C₁₅ Pareth-7") ; les polymères d'éthylène glycol, tels que le PEG-100, et leurs mélanges.

On peut utiliser un ou plusieurs de ces émulsionnants.

Pour les émulsions eau-dans-huile (E/H), on peut citer comme exemple d'émulsionnants, les esters gras de polyol, notamment de glycérol ou de sorbitol, et notamment les esters isostéariques, oléiques et ricinoléiques de polyol, tels que le mélange de petrolatum, d'oléate de polyglycéryl-3, d'isostéarate de glycéryle, l'huile de ricin hydrogénée et d'ozokérite, vendu sous la dénomination Protegin W[®] par la société GOLDSCHMIDT, l'isostéarate de sorbitan, le diisostéarate de polyglycéryle, le sesqui-isostéarate de polyglycéryle-2 ; les esters et éthers d'oses tels que le "Methyl glucose diucose dio esters gras tels que le lanolate de magnésium ; les diméthicone copolyols et alkyls-diméthicone copolyols tels que le Laurylmethicone copolyol vendu sous la dénomination Dow Coming 5200 Formulation

Aid par la société DOW CORNING et le Cetyl dimethicone copolyol vendu sous la dénomination Abil EM 90[®] par la société GOLDSCHMIDT; et leurs mélanges.

5 Les émulsionnants peuvent être introduits tels quels ou sous forme de mélange avec d'autres émulsionnants et/ou avec d'autres composés tels que des alcools gras ou des huiles.

La composition de l'invention peut contenir en plus des adjuvants classiques tels que des matières colorantes (colorants hydrosolubles et liposolubles, pigments), des parfums, des charges
10 (inertes), des conservateurs, des séquestrants (EDTA), des gélifiants de phase huileuse ou de phase aqueuse et leurs mélanges, des ajusteurs de pH (acides ou base), des actifs cosmétiques et des mélanges de ces adjuvants.

Par actif cosmétique on entend un composé destiné à améliorer
15 les qualités de la peau, des lèvres et des phanères tels que les hydratants (par exemple les polyols et notamment la glycérine), les filtres solaires, les vitamines (A, B3, C, E et F) et les actifs spécifiques de soin (α -hydroxyacides).

Ces adjuvants peuvent être présents dans des quantités allant de
20 préférence de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

Comme filtres solaires chimiques utilisables dans la composition de l'invention, la composition de l'invention peut comprendre tous les filtres UVA et UVB utilisables dans le domaine
25 cosmétique.

Comme filtres UVB, on peut citer par exemple:

1. les dérivés de l'acide salicylique, en particulier le salicylate d'homomenthyle et le salicylate d'octyle ;
2. les dérivés de l'acide cinnamique, en particulier le p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, commercialisé par la société
30 Givaudan sous la dénomination Parsol MCX ;
3. les dérivés de β,β' -diphénylacrylate liquides, en particulier l' α -cyano- α,β' -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle ou octocrylène, commercialisé par la société BASF sous la dénomination UVINUL
35 N539 ;

4. les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ;
5. le 4-méthyl benzyldène camphre commercialisé par la société Merck sous la dénomination EUSOLEX 6300 ;
6. l'acide 2-phénylbenzimidazole 5-sulfonique commercialisé sous la dénomination EUSOLEX 232 par la société Merck ;
7. les dérivés de 1,3,5-triazine, en particulier:
 - la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine commercialisé par la société BASF sous la dénomination UVINUL T150, et
 - le dioctyl butamido triazone commercialisé par la société Sigma 3V sous la dénomination UVASORB HEB ;
8. les mélanges de ces filtres.

Comme filtres UVA, on peut citer par exemple:

1. les dérivés de dibenzoylméthane, en particulier le 4-(ter.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane commercialisé par la société Givaudan sous la dénomination PARSOL 1789 ;
2. l'acide benzène 1,4[di(3-méthylidèncampho-10-sulfonique)] éventuellement sous forme partiellement ou totalement neutralisée, commercialisé sous la dénomination MEXORYL SX par la société Chimex.
3. les dérivés de benzophénone, par exemple :
 - la 2,4-dihydroxybenzophénone (benzophénone-1),
 - la 2,2',4,4'-tétra-hydroxybenzophénone (benzophénone-2),
 - la 2-hydroxy-4-méthoxy-benzophénone (benzophénone-3), commercialisé sous la dénomination UVINUL M40 par la société BASF,
 - l'acide 2-hydroxy-4-méthoxy-benzophénone-5-sulfonique (benzophénone-4) ainsi que sa forme sulfonate (benzophénone-5), commercialisé par la société BASF sous la dénomination UVINUL MS40),
 - la 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxy-benzophénone (benzophénone-6),
 - la 5-chloro-2-hydroxybenzophénone (benzophénone-7),
 - la 2,2'-dihydroxy-4-méthoxy-benzophénone (benzophénone-8) ;
 - le sel disodique du diacide 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxy-benzophénone-5,5'-disulfonique (benzophénone-9),

- la 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthyl-benzophénone (benzophénone-10),
 - la benzophénone-11 ;
 - la 2-hydroxy-4-(octyloxy)benzophénone (benzophénone-12) ;
- 5 4. les dérivés silane ou les polyorganosiloxanes à groupement benzophénone ;
5. les anthranilates, en particulier l'anthranilate de menthyle commercialisé par la société Haarman & Reiner sous la dénomination NEO HELIOPAN MA ;
- 10 6. les composés comportant par molécule au moins deux groupes benzoazolyle ou au moins un groupe benzodiazolyle, en particulier l'acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phenylène-3,3',5,5'-tétrasulfonique ainsi que ses sels commercialisés par la société Haarman & Reimer ;
- 15 7. les dérivés siliciés de benzimidazolyl-benzazoles N-substitués ou de benzofuranyl-benzazoles, et en particulier :
- le 2-[1-[3-[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-1H-benzimidazol-2-yl]-benzoxazole,
 - le 2-[1-[3-[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-1H-benzimidazol-2-yl]-benzothiazole,

20 • le 2-[1-(3-triméthylsilanyl-propyl)-1H-benzimidazol-2-yl]-benzoxazole,

 - le 6-méthoxy-1,1'-bis-(3-triméthylsilanyl-propyl)-1H,1'H-[2,2']bi benzimidazolyl-benzoxazole,

25 • le 2-[1-(3-triméthylsilanyl-propyl)-1H-benzimidazol-2-yl]benzothiazole,
- qui sont décrits dans la demande de brevet EP-A-1.028.120 ;
8. les dérivés de triazine, et en particulier la 2,4-bis {[4-(2-éthylhexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine commercialisé par la société Ciba Geigy sous la dénomination
- 30 TINOSORB S, et le 2,2'-méthylènebis-[6-(2H benzotriazol-2-yl)4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] commercialisé par la société Ciba Geigy sous la dénomination TINOSORB M ; et
9. leurs mélanges.

On peut aussi utiliser un mélange de plusieurs de ces filtres et un mélange de filtres UVB et de filtres UVA et aussi des mélanges avec des filtres physiques.

Comme filtres physiques, on peut citer les oxydes de titane
5 (dioxyde de titane amorphe ou cristallisé sous forme rutil et/ou anatase), de zinc, de fer, de zirconium, de cérium ou leurs mélanges. Ces oxydes métalliques peuvent être sous forme de particules ayant une taille micrométrique ou nanométrique (nano-pigments). Sous
10 forme de nano-pigments, les tailles moyennes des particules vont par exemple de 5 à 100 nm. On utilise de préférence dans la composition de l'invention des nano-pigments.

Les filtres peuvent être présents en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids, et de préférence de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 Comme charges pouvant être utilisées dans la composition selon l'invention, on peut citer notamment la poudre de silice, le talc, les particules de polyamides et notamment celles vendues sous la dénomination ORGASOL par la société ATOFINA ou Nylon-12 vendu par Dupont de Nemours ; les poudres de polyéthylène, les
20 microsphères à base de copolymères acryliques, telles que celles en copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/méthacrylate de lauryle vendues sous la dénomination POLYTRAP par la société DOW CORNING ; les poudres expansées, telles que les microsphères creuses, et notamment, les microsphères commercialisées sous la
25 dénomination EXPANCEL par la société KERMANORD PLAST ou les microsphères commercialisées sous la dénomination MICROPEARL F 80 ED par la société MATSUMOTO ; les poudres de matériaux organiques naturels tels que les amidons de maïs, de blé ou de riz, réticulés ou non, telles que les poudres d'amidon réticulé par
30 l'anhydride octénylglosuccinique, commercialisées sous la dénomination DRY-FLO par la société NATIONAL STARCH ; les microbilles de résine de silicone, telles que celles commercialisées sous la dénomination TOSPEARL par la société TOSCHIBA SILICONE ; et leurs mélanges.

Ces charges peuvent être présentes dans des quantités allant de 0 à 40% en poids, et de préférence de 0,1 à 30% en poids, et mieux de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut, en outre, comprendre :

- 5 • un agent permettant la mise en suspension de la phase grasse, par exemple un copolymère d'acrylates d'alkyle en C_{10} - C_{30} et l'acide acrylique ou méthacrylique ou de leur ester (Pemulen TR1, PemulenTR2, Carbopol 1342 de GOODRICH) ; ou un copolymère acrylamide/acide méthylpropane sulfonique (Sepigel de SEPPIC),
10 et/ou
- un agent de mise en dispersion de la phase grasse, tel qu'un système émulsionnant ou vésiculaire à base de vésicules, éventuellement de taille nanométrique, constituée de lipides ioniques (liposomes) ou non ioniques, et en particulier les systèmes émulsionnants bien
15 connus de l'homme du métier constitués de stéarate de glycéryl/PEG 100 stéarate (CTFA), d'alcool cétylique et d'alcool stéarylique, le stéarate de PEG-50, le stéarate de PEG-40, le tristéarate de sorbitane, et les stéarates de sorbitane oxyéthylénés.

La composition de l'invention peut en outre comprendre un
20 agent pour modifier sa viscosité et obtenir des textures plus ou moins gélifiées, tels que :

- les dérivés cellulosiques (carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylméthylcellulose),
- les gommes naturelles telles que les gommes de xanthane, de guar,
25 de caroube, les sclérogucanes, les dérivés de chitine ou de chitosane, les carraghénanes,
- les cires ou les gommes ayant par exemple des propriétés émoullientes ou lubrifiantes,
- les dérivés polycarboxyvinylques du type Carbomer
30 (commercialisées par la société GOODRICH sous les dénominations Carbopol 940, 951, ou par la société 3V-SIGMA sous la dénomination Synthalen K ou Synthalen L).

Comme agents conservateurs selon l'invention, on peut citer par
exemple les alkylparaben, les arylparaben, les dérivés de
35 chlorhexidine, les alkylbenzoates, les acides salicyliques, sorbique et propionique, le phénoxy éthanol, les esters d'alkyle et les sels alcalins et alcalino-terreux de ces acides.

Comme agents gélifiants hydrophiles selon l'invention, on peut citer en particulier les polymères carboxyvinyles (Carbomer), les copolymères acryliques tels que les copolymères d'acrylates/alkylacrylates, les polyacrylamides, les polysaccharides, les gommes naturelles et les argiles, et, comme agents gélifiants lipophiles, on peut citer les argiles modifiées comme les bentones, les sels métalliques d'acides gras et la silice hydrophobe.

Les compositions se présentent le plus fréquemment sous forme de lait, crème, gel ou microémulsions, d'autres modes de présentation n'étant pas exclus.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut être utilisée par exemple comme produit de soin ou comme produit de maquillage de la peau.

La composition selon l'invention renferme de préférence une matière colorante. Celle-ci peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments et les nacres habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges.

Cette matière colorante est généralement présente à raison de 0,01 à 45% du poids total de la composition, de préférence de 2 à 30% et mieux de 5 à 20%.

Les colorants liposolubles sont, par exemple, le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine. Ils peuvent représenter de 0 à 20% du poids de la composition et mieux de 0,1 à 6%.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane ou de zinc, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, le baryum, strontium, calcium,

aluminium. Les pigments peuvent représenter de 0 à 45% du poids total de la composition, et mieux de 2 à 25%.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs, tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité, ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Ils peuvent représenter de 0 à 25% du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 20%.

Lorsque la composition est anhydre, elle se présente sous forme d'une solution dont la consistance est celle des solutions épaissies à solidifiées, et de préférence gélifiées.

Par contre, lorsque la composition contient de l'eau, elle se présente sous forme d'une émulsion, de préférence sous forme d'une émulsion eau dans huile (E/H), dont la consistance est celle des émulsions épaissies à solidifiées et de préférence gélifiées. Les émulsions E/H présentent l'avantage de conserver la gélification de l'émulsion.

La composition de l'invention peut être conditionnée sous forme de crème, de lotion, de stick ou de coupelle.

Lorsque la phase grasse est gélifiée, elle présente une structure rigide, qui peut prendre la forme d'un bâton ou stick. Ces sticks conduisent après application à des dépôts :

- brillants et aptes à conserver leur brillance sur une longue durée ;
- mats lorsqu'on ajoute à la composition des charges en quantité appropriée et aptes à conserver leur matité sur une longue période, notamment pour des applications teint,
- ne migrant pas dans les rides et ridules de la peau, entourant en particulier les lèvres et les yeux, ce qui présente un intérêt pour des applications pour lèvres et cils,
- aptes à résister à l'eau, à la sueur, à la salive, aux larmes et au sébum, et permettant, d'une manière générale, une tenue prolongée du maquillage, et, le cas échéant, une constance accrue du coloris.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme :

- d'une composition dermatologique ou de soin des matières kératiniques comme la peau (crèmes de soin pour la peau), et/ou les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent), et/ou les phanères (crèmes de soin pour les ongles ou les cheveux), ou
- d'une composition d'hygiène corporelle tel qu'un produit déodorant ou démaquillant, conditionné en stick.

La composition de l'invention peut également et de préférence se présenter sous la forme d'un produit coloré de maquillage présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, pouvant être appliqué sur la peau (fond de teint, tatouage semi-permanent), les yeux (eye-liner), les lèvres (rouge à lèvres), les phanères, en particulier les cils, les sourcils et les cheveux (mascaras crème (émulsion) ou mascaras anhydre).

Bien entendu, la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau, les phanères ou les lèvres d'être humains.

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin, et/ou de traitement et/ou de maquillage des matières kératiniques des êtres humains et notamment de la peau, des lèvres et des phanères, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition notamment cosmétique, telle que définie ci-dessus.

Dans les exemples ci-dessus, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

Les exemples 1 à 3 illustrent la synthèse de polyester-siloxanes selon l'invention.

**EXEMPLES 1 ET 2 – POLYESTER-SILICONES VEHICULABLES
DANS LES HUILES**

**EXEMPLE 1 : Polyester à greffons silicone et squelette
lipophile**

5 Mélanges des réactifs :

1 mole	Acide gras dimère = EMPOL 1008 de HENKEL
0,45 mole	Cyclohexane diméthanol (FLUKA)
0,30 mole	Diol de structure $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{HOH} \quad \text{avec R= alkyle C}_{24-28} = \text{VIKINOL 24-28 de ATOFINA}$
0,25 mole	Silicone à 1 seule extrémité ω diol = X-22-176DX de SHIN-ETSU
2 g	Acide p-toluène sulfonique (catalyseur)

10 Dans un réacteur avec agitation centrale, thermomètre, réfrigérant et montage de distillation, on charge à température ambiante, on charge tous les réactifs sauf la silicone X-22-176. On chauffe sous azote) à 80°C. On coule alors la silicone monofonctionnelle X-22-176 et on chauffe à 180°C pendant 2 heures avec distillation en continu de l'eau formée. On établit alors le vide
 15 (8-10 mbars) en maintenant la température à 180°C pendant 4 heures.

En fin de réaction, on ajoute, au cours du refroidissement un mélange isododécane / D5 (silicone cyclique à 5 SiO) pour solubiliser le polymère à chaud. Extrait sec final en polymère C = 20%.

20 Le polymère reste soluble dans le milieu à température ambiante.

EXEMPLE 2 : Polyester-bloc-silicone liposoluble

Mélange des réactifs

0,5 mole	Acide gras dimère = EMPOL 1008 de HENKEL
0,5 mole	Terephthalate de diméthyle (FLUKA)
0,5 mole	Silicone α, ω diol = TEGOMER H-Si 2311 de GOLDCHMIDT
0,5 mole	VIKINOL 24-28 de ATOFINA
2 g	Acide p-toluène sulfonique

5

Réaction :

On opère comme pour l'exemple 1. On charge tous les réactifs sauf la silicone au départ. On chauffe à 90°C et on coule la silicone TEGOMER H-Si 2311 dans le milieu. La température du milieu est alors portée à 180°C pendant 2 heures avec distillation du mélange Méthanol + eau. Puis réaction 4 heures à 180°C sous pression réduite.

10

Pendant le refroidissement, ajout d'un mélange solvant isododécane + silicone cyclique D5 et ajustement au final de la concentration en polymère à C=20%.

15

EXEMPLE 3 : Polyester à greffons silicone et à groupes cationiques pour autodispersion dans l'eau*A/ Polycondensation*

Mélange des réactifs :

20

Dérivés diacides	0,50 mole	Di Me ester d'acide sébacique (FLUKA)
	0,50 mole	Di Me ester d'acide téréphtalique (FLUKA)
Diols	0,20 mole	Silicone à 1 seule extrémité ω diol = X-22-176 DX de SHIN-ETSU
	0,80 mole ...	N-méthyl-diéthanol amine (FLUKA)
	2g	Acétate de zinc dihydrate (catalyseur)

Réaction :

On procède comme pour les exemples 1 et 2 en distillant le mélange MeOH+H₂O formé au cours de la polycondensation.

- 5 Le polyester final est dissout dans un mélange solvant heptane + acétate d'éthyle pour obtenir une concentration finale en polymère de C=25%.

B/ Mise en dispersion aqueuse

- 10 La solution obtenue est agitée sous fort cisaillement par un disperseur Ultra Turrax. On a préparé en parallèle une solution aqueuse du neutralisant du polymère = HCl 2M en quantité qsp neutralisation totale des groupes amine tertiaires (provenant du motif N-méthyl diethanol amine) dilué dans 50 ml d'eau. On introduit petit à petit cette solution aqueuse de neutralisant dans la solution organique du polyester, toujours sous agitation une quantité d'eau permutée
- 15 équivalente au mélange solvant Acétate éthyle + heptane.

Puis on concentre l'émulsion obtenue à l'évaporateur rotatif pour éliminer totalement le mélange solvant.

On obtient ainsi un pseudo latex d'extrait sec final C=25% stable dans le temps.

20

EXEMPLES 4 à 7 – REALISATION DE COMPOSITIONS COSMETIQUES

- 25 **EXEMPLE 4 : Réalisation d'un fond de teint crème émulsion E/H à partir du copolymère polyester à greffons silicones liposoluble de l'exemple 1.**

COMPOSITION DU FOND DE TEINT

COMPOSE	MASSE (g)
PHASE A	
-Diméthicone copolyol dans cyclopentasiloxane (ABIL EM 97 de la société GOLDSCHMIDT)	1,8
-Emulsionnant : succinate d'isostéaryl diglycérile (IMWITOR 780K de la société CONDEA)	0,6
-Isododécane	6,7
-Cyclopentasiloxane	10
-Mélanges de pigments [oxydes de fer et oxydes	10

de titane hydrophobes (traités hydrophobes)]	
-Solution du polymère de l'exemple 1 à 20% dans l'isododécane/cyclopentasiloxane	17,5
-Poudre de polyamide (Nylon-12 de Dupont de Nemours)	8
-Diphényl diméthicone dans le cyclopentasiloxane (MIRASIL-C-DPM de RHODIA CHIMIE)	3
-Parfum	0,5
PHASE B	
-Eau	qsp 100
-Sulfate de magnésium	0,7
-Conservateur (Méthylparabène)	0,2
PHASE C	
-Eau	2
-Conservateur (Diazolinyl urée)	0,25

On broie les pigments dans le cyclopentasiloxane pour former une pâte. On homogénéise la phase aqueuse B sous agitation. On ajoute la pâte de pigments broyés au mélange ABIL EM 97+isododécane+IMWITOR 780K en agitant à température ambiante. Après dispersion, on ajoute la solution de polymère de l'exemple 1, on homogénéise, puis on ajoute successivement la poudre de nylon, le MIRASIL-C-DPM et le parfum.

On réalise ensuite l'émulsion E/H à température ambiante en dispersant sous cisaillement la phase aqueuse B et la phase aqueuse C dans la phase huileuse A.

On obtient un fond de teint crème facile à étaler sur la peau, doux au toucher, de bonne couvrance et apportant une bonne tenue et une bonne résistance au transfert.

EXEMPLE 5 : Réalisation d'un fond de teint crème émulsion E/H à partir du copolymère polyester à blocs silicones liposoluble, en solution à 20% dans un mélange isododécane/cyclopentasiloxane, de l'exemple 2

La composition est la même que celle de l'exemple en remplaçant le copolymère de l'exemple 1 par celui de l'exemple 2 (qui ont les mêmes teneurs en extraits secs).

Les propriétés obtenues à l'application sont analogues à celles de l'exemple 4.

5 EXEMPLES 6 et 7 : Réalisation d'un rouge à lèvres anhydre en stick à partir respectivement du copolymère polyester-greffons silicones de l'exemple 1 et de celui de l'exemple 2

10	Cire de polyéthylène (M_w 500*)	15g
	Pigments (mélange d'oxydes de Fer et de DC red 7)	8,7g
	Copolymère de l'exemple 1 ou 2	10g
15	Polyisobutylène hydrogéné (Parleam De Gil Fats)	qsp 100g
20	<ul style="list-style-type: none"> • M_w mase molaire moyenne en poids. On prépare un mélange fondu de Parleam et de cire de polyéthylène, auquel on ajoute sous agitation les pigments puis le copolymère de l'exemple 1 ou 2. après homogénéisation du mélange fondu, on le coule dans un moule approprié pour former un stick de rouge à lèvres. Le produit obtenu s'étale bien, présente une bonne couvrance et une bonne tenue dans le temps. 	

25

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique et/ou de soin caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité effective d'au moins un polyester filmogène, non réticulé, véhiculable dans les huiles hydrocarbonées et/ou les huiles de silicone et/ou l'eau et/ou les alcools en C₁-C₄ et/ou les esters en C₁-C₄, comportant plus de deux groupes esters par molécule et au moins un segment polyorganosiloxane lié à la chaîne du polymère via une liaison ester, ledit polyester étant exempt de tout segment polyéther et ne comportant pas de groupe sulfonique, sulfonate, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée ou amide.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyester est solide à température ambiante.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polyester-siloxane de l'invention est obtenu par polycondensation entre :

-a) au moins un premier réactif oligomère difonctionnel de formule :

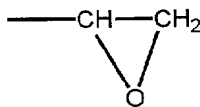


dans laquelle POL est un radical oligomère divalent et LH, identique ou différent est choisi parmi les fonctions -OH, -COOH, -COHal (avec Hal = Cl, Br ou I), -COOR_w (où R_w est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₄), ou les deux fonctions LH définissent conjointement une fonction anhydride d'acide carboxylique, les fonctions LH étant situées soit aux deux extrémités α, ω, soit à une seule extrémité, soit au sein de la chaîne de l'oligomère POL ;

-b) au moins un coréactif di ou tri fonctionnel choisi parmi les composés de formule :



dans laquelle CE est un radical di ou trivalent, LH' est une fonction choisie parmi les fonctions -OH,



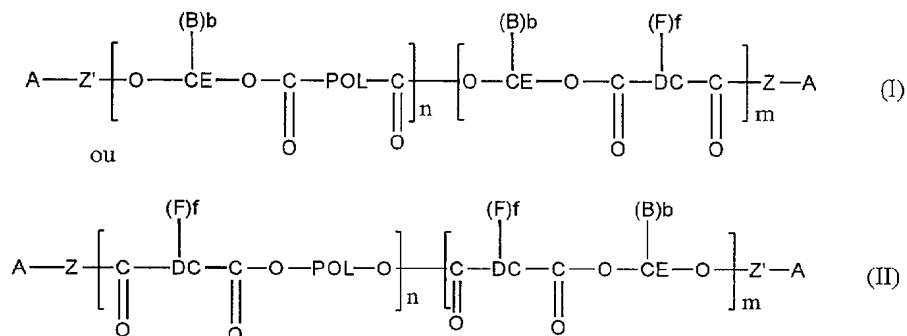
dans laquelle DC est un radical di ou trivalent, LH'' est une fonction choisie parmi les fonctions -COOH, -COHal (avec Hal = Cl, Br ou I), -COOR_w (où R_w est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁- C₄), ou deux des fonctions LH'' définissent conjointement une fonction anhydride d'acide carboxylique et l'' est égal à 2 ou 3 ; et, facultativement

$$\text{---CH---CH}_2\text{---}$$

$$\quad \diagdown \quad \diagup$$

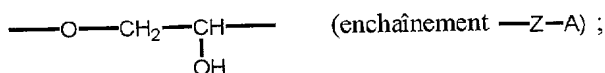
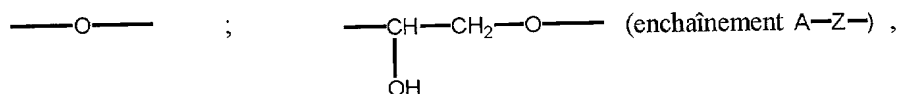
$$\quad \text{O} \quad$$

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyester répond aux formules :



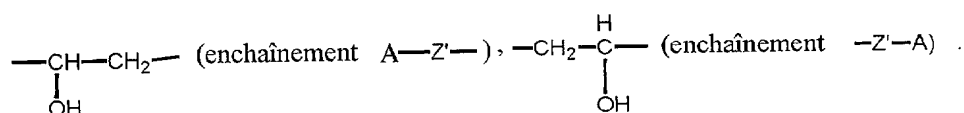
- POL, identique ou différent, est un radical oligomère divalent;
- CE, identique ou différent, est un radical di ou trivalent;
- DC, identique ou différent, est un radical di ou trivalent;
- Z représente :

25



- Z' représente une liaison simple ;

5

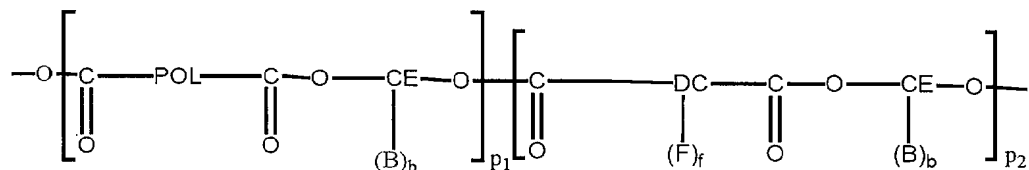


10

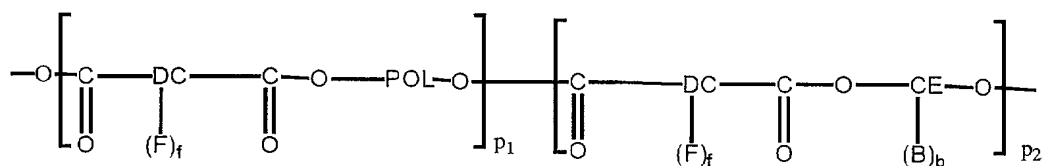
- A, identique ou différent, représente un radical monovalent terminal choisi parmi H, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, de préférence en C₁-C₅₀, les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés, de préférence en C₂-C₅₀, lesdits radicaux alkyles et alcényles pouvant comporter un ou plusieurs cycles ou être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tels que -O-, -N-, -S-, -Si- (à l'exclusion des groupes polyalkyléthers), les radicaux cycloalkyles, de préférence en C₅-C₁₈, substitués ou non par des radicaux alkyles, de préférence en C₁-C₁₀, les radicaux aryles, de préférence en C₆-C₁₂, substitués ou non par des groupes alkyles, de préférence en C₁-C₁₀ et des groupes polyorganosiloxanes ;

20

- B représente un groupement :

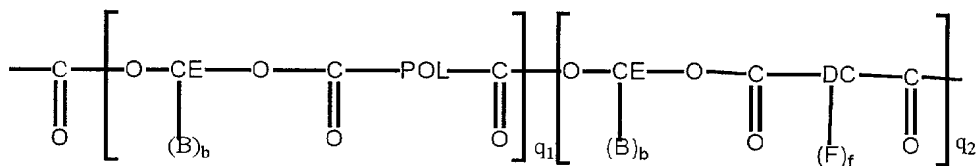


ou bien :

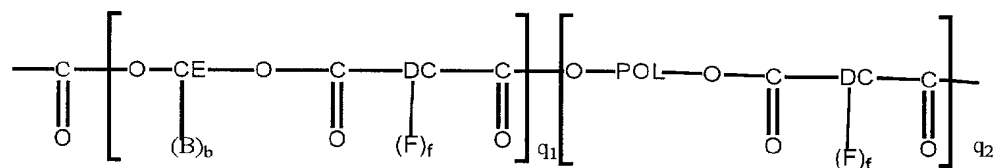


5

- F représente un groupement :



ou bien :



les blocs p_1 ou p_2 et q_1 ou q_2 étant distribués de manière aléatoire dans les ramifications ;

10

- b et f sont des entiers égaux à 0 ou 1 avec comme condition que si un des $b = 1$, alors tous les f sont nuls et si un des $f = 1$, alors tous les b sont nuls ;

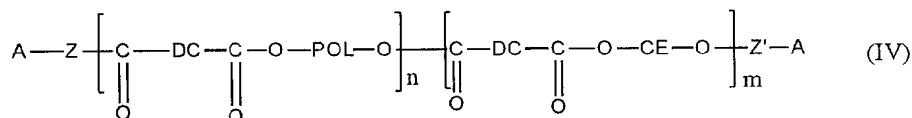
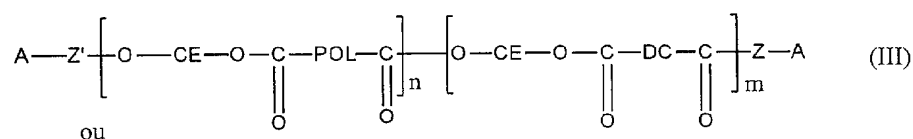
- p_1, p_2, q_1 et q_2 sont des entiers, égaux ou différents, allant de 0 à 100 ;
- m et n sont des entiers, égaux ou différents, allant de 0 à 100 à la condition que $m + n \neq 0$, étant entendu que les blocs correspondants à m et n peuvent être des mélanges de blocs de valeurs de m et n égales ou différentes distribuées de façon aléatoire dans la chaîne du polymère ;

5

l'un au moins des radicaux POL, CE, DC ou A étant un radical polyorganosiloxane.

10

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que les polyester-siloxanes de l'invention sont des polymères de formules:

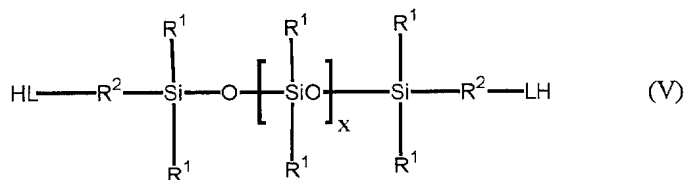


15

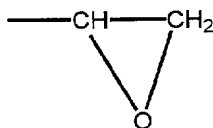
dans lesquelles POL, CE, DC, A, Z et Z' sont tels que définis ci-dessus, à l'exclusion pour les radicaux CE et DC des radicaux trivalents.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisée en ce que le radical oligomère POL résulte de la polycondensation d'un polyorganosiloxane de formule :

20



dans laquelle LH, identique ou différent, de préférence identique, est un groupe $-\text{COOH}$ ou un de ses dérivés, un groupe $-\text{OH}$ ou un groupe époxyde :



5

R^1 , identique ou différent, est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_{40}$, un groupe phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles, de préférence en C_1 à C_6 ,

10

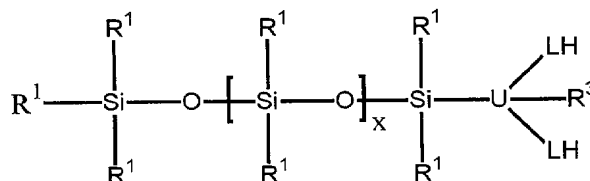
R^2 , identique ou différent, est groupe alkylène ayant jusqu'à 60 atomes de carbone, un groupe polyester divalent ayant jusqu'à 60 atomes de carbone ou un mélange de ceux-ci, le groupe R^2 étant directement lié par un atome de carbone au groupe LH ; et

15

x est un entier de 1 à 500.

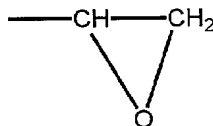
8. Composition selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisée en ce que le radical oligomère POL est un greffon polyorganosiloxane lié à la chaîne principale qui résulte de la polycondensation d'un polyorganosiloxane de formule :

20



dans laquelle LH, identique ou différent, de préférence identique, est un groupe $-\text{COOH}$ ou un de ses dérivés, un groupe $-\text{OH}$ ou un groupe époxyde :

25

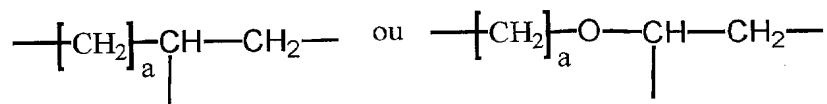


30

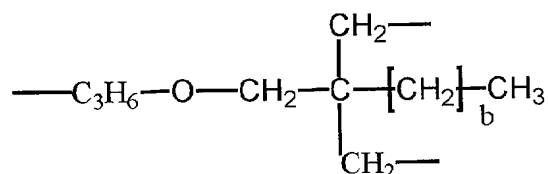
R^1 , identique ou différent, est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_{40}$, un groupe phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles, de préférence en C_1 à C_6 , x est un entier de 1 à 500, R^3 représente H ou un groupe alkyle, de

préférence en C_1-C_4 et U est un radical tétravalent, hydrocarboné, de préférence en C_3-C_{20} , pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes tels que -O-, -S- et -N- (mais exempt de groupes polyalkyléthers).

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que
5 le groupe $-U-R^3$ est choisi parmi les groupes :



dans lesquelles a est un entier de 0 à 10 (et où $R^3 = \text{---H}$), et,



dans laquelle b est un entier de 1 à 5.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisée en ce que $\text{CE}(\text{LH}')_1$ est choisi dans le groupe constitué par :
- les diols et/ou triols porteurs de groupes ionisables et/ou ionisés ;
 - les diols et/ou triols aliphatiques en C_3-C_{60} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi : -O-, -S- et -N-, cycloaliphatiques en C_6-C_{20} , éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_{10} , et aromatiques en C_6-C_{20} , éventuellement substitués par un ou plusieurs alkyles linéaires en C_1-C_{10} ;
 - les huiles naturelles ou synthétiques portant 2 ou 3 groupes hydroxyles ; et
 - les dimères-diols.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 10, caractérisée en ce que $\text{DC}(\text{LH}'')_1$ est choisi parmi un diacide ou triacide carboxylique, un dérivé de celui-ci ou leurs mélanges.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 11, caractérisée en ce que $\text{DC}(\text{LH}'')_1$ est choisi parmi un diacide ou dérivé porteur de groupes ionisés et/ou ionisables, soit un diacide ou

dérivé aliphatique ou aromatique, soit un acide gras dimère ou trimère, soit un mélange de ceux-ci.

5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le polyester-siloxane représente 0.1 à 99%, de préférence 0.5 à 50%, en poids de la composition.

10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que la composition comprend une phase huileuse contenant au moins une huile choisie parmi les huiles d'origine végétale, les huiles d'origine minérale, les huiles de synthèse, les huiles de silicone et les huiles fluorées ou fluorosiliconées.

15 15. Composition cosmétique selon la revendication 14, caractérisée en ce que la phase huileuse comprend au moins une huile volatile constituée d'hydrocarbure linéaires, cycliques ou ramifiés, et ayant un point d'ébullition inférieur à 250°C, seule ou en association avec au moins une cyclométhicone volatile.

16. Composition cosmétique selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce que la phase huileuse représente 1 à 70% en poids du poids total de la composition.

20 17. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que l'huile volatile représente 5 à 30% du poids total de la composition.

25 18. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisée en ce que la phase huileuse comprend également des corps gras, autres que les huiles, choisis parmi les acides gras et les alcools gras non liquides, les cires, les gommes et leurs mélanges.

30 19. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les émulsionnants, les matières colorantes, les parfums, les conservateurs, les actifs cosmétiques, les séquestrants, les gélifiants des phases huileuses et/ou aqueuses, les ajusteurs de pH (acides ou bases), les charges et leurs mélanges.

35 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une émulsion huile dans eau, eau dans huile ou multiple, d'une solution huileuse, hydroalcoolique ou aqueuse.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée en ce qu'elle est conditionnée sous forme de crème, de lotion, de stick ou de coupelle.

22. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une matière colorante.

23. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce que la matière colorante est choisie parmi les colorants lipophiles, les
5 colorants hydrophiles, les pigments, les nacres et leurs mélanges.

24. Composition selon la revendication 22 ou 23, caractérisée en ce que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 45% du poids total de la composition, de préférence de 2 à 30% et mieux de 5 à 20%.

10 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascaras, crèmes ou de mascaras anhydres, de fond de teint, de rouge à lèvres, de fards à joues ou à paupières, d'eye-liners, d'un produit de maquillage des sourcils ou de maquillage du corps.

15 26. Procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement de matière kératinique des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'une quelconque des revendications précédentes.

20 27. Procédé pour accroître la persistance des effets apportés, après dépôt sur un substrat kératinique, par une composition cosmétique et/ou de soin caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à la composition une quantité efficace d'au moins un polyester filmogène, non réticulé, véhiculable dans les huiles hydrocarbonées et/ou les huiles de silicone et/ou l'eau et/ou les alcools en C₁-C₄ et/ou les esters en C₁-C₄, comportant plus de deux groupes esters par molécule et au
25 moins un segment polyorganosiloxane lié à la chaîne du polymère via une liaison ester, ledit polyester étant exempt de tout segment polyéther et ne comportant pas, de groupe sulfonique, sulfonate, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée ou amide.

30 28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que le polyester filmogène est solide à température ambiante.

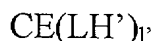
29. Procédé selon la revendication 27 ou 28, caractérisé en ce que le polyester-siloxane de l'invention est obtenu par polycondensation entre :

35 -a) au moins un premier réactif oligomère difonctionnel de formule :

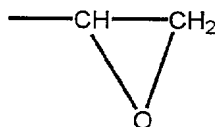
HL-POL-LH

dans laquelle POL est un radical oligomère divalent et LH, identique ou différent est choisi parmi les fonctions -OH, -COOH, -COHal (avec Hal = Cl, Br ou I), -COOR_w (où R_w est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁- C₄), ou les deux fonctions LH
 5 définissent conjointement une fonction anhydride d'acide carboxylique, les fonctions LH étant situées soit au deux extrémités α, ω, soit à une seule extrémité, soit au sein de la chaîne de l'oligomère POL ;

-b) au moins un coréactif di ou tri fonctionnel choisi parmi les
 10 composés de formule :



dans laquelle CE est un radical di ou trivalent, LH' est une fonction choisie parmi les fonctions -OH,



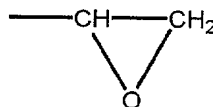
15 et leurs mélanges, et « l' » est égal à 2 ou 3, et les composés de formule :



dans laquelle DC est un radical di ou trivalent, LH'' est une fonction
 20 choisie parmi les fonctions -OH, -COOH, -COHal (avec Hal = Cl, Br ou I), -COOR_w (où R_w est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁- C₄), ou les deux fonctions LH'' définissent conjointement une fonction anhydride d'acide carboxylique et l'' est égal à 2 ou 3, les fonctions LH'' étant situées soit au deux extrémités α, ω, soit à une
 25 seule extrémité, soit au sein de la chaîne de l'oligomère POL ;

-c) au moins un limiteur de chaîne monofonctionnel ayant une fonction choisie parmi les fonctions -OH, -COOH, -COHal (avec Hal = Cl, Br ou I) et -COOR'_w (où R'_w est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁- C₄) et

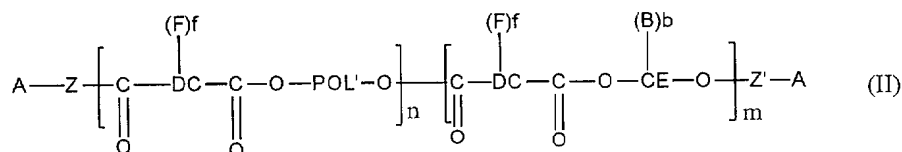
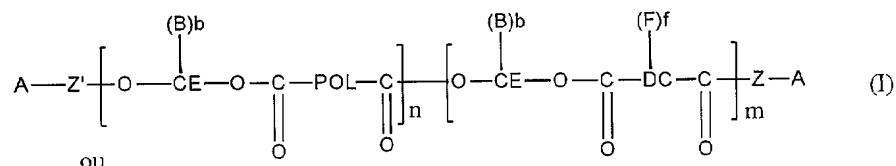
30



30. Procédé selon la revendication 29, caractérisée en ce que CE et/ou DC sont des radicaux divalents.

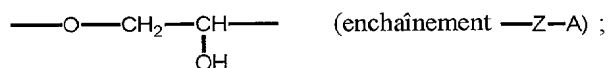
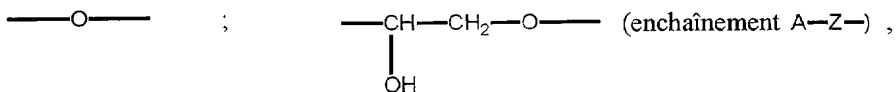
31. Procédé selon l'une des revendications 29 ou 30, caractérisé en ce que le polyester répond aux formules :

5



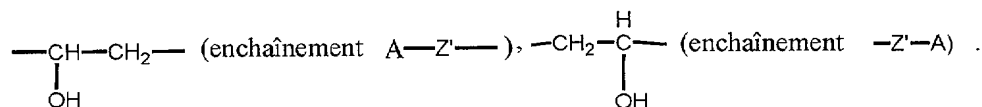
dans lesquelles :

- 10
- POL, identique ou différent, est un radical oligomère divalent;
 - CE, identique ou différent, est un radical di ou trivalent;
 - DC, identique ou différent, est un radical di ou trivalent;
 - Z représente :



15

- Z' représente une liaison simple ;



20

A, identique ou différent, représente un radical monovalent

- terminal choisi parmi H, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, de préférence en C₁-C₅₀, les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés, de préférence en C₂-C₅₀, lesdits radicaux alkyles et alcényles pouvant comporter un ou

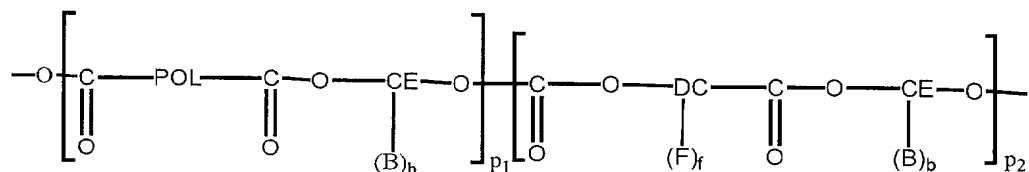
25

5

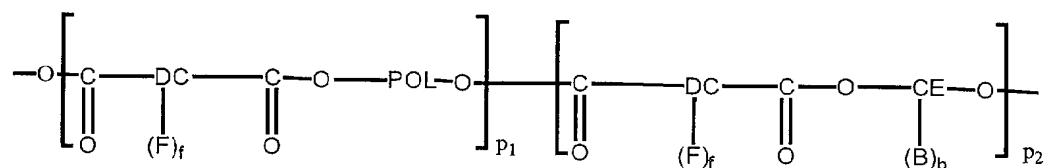
plusieurs cycles ou être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tels que -O-, -N-, -S-, -Si- (à l'exclusion des groupes polyalkyléthers), les radicaux cycloalkyles, de préférence en C₅-C₁₈, substitués ou non par des radicaux alkyles, de préférence en C₁-C₁₀, les radicaux aryles, de préférence en C₆-C₁₂, substitués ou non par des groupes alkyles, de préférence en C₁-C₁₀ et des groupes polyorganosiloxanes ;

- B représente un groupement :

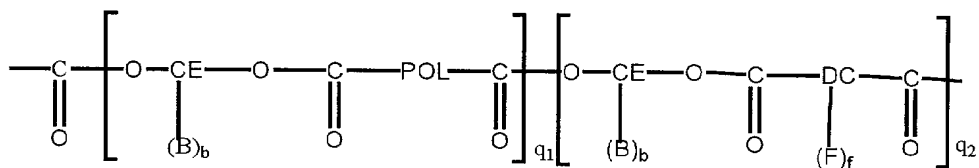
10



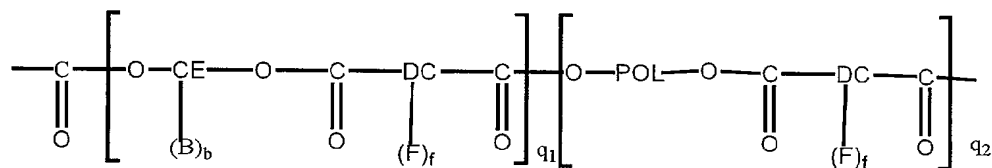
ou bien :



- F représente un groupement :



ou bien :

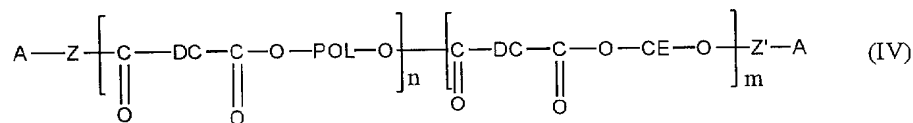
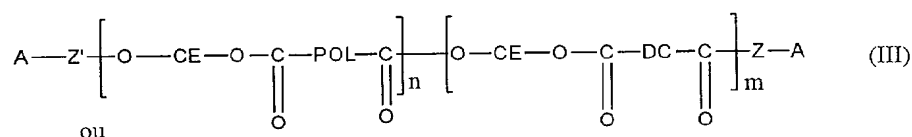


15

les blocs p_1 ou p_2 et q_1 ou q_2 étant distribués de manière aléatoire dans les ramifications ;

- 5 - b et f sont des entiers égaux à 0 ou 1 avec comme condition que si un des $b = 1$, alors tous les f sont nuls et si un des $f = 1$, alors tous les b sont nuls ;
- p_1, p_2, q_1 et q_2 sont des entiers, égaux ou différents, allant de 0 à 100 ;
- 10 - m et n sont des entiers, égaux ou différents, allant de 0 à 100 à la condition que $m + n \neq 0$, étant entendu que les blocs correspondants à m et n peuvent être des mélanges de blocs de valeurs de m et n égales ou différentes distribuées de façon aléatoire dans la chaîne du polymère ;
- 15 l'un au moins des radicaux POL, CE, DC ou A étant un radical polyorganosiloxane.

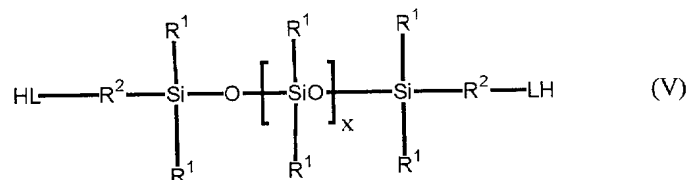
32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que les polyester-siloxanes de l'invention sont des polymères de formules:



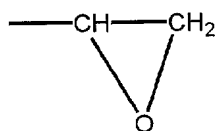
20

dans lesquelles POL, CE, DC, A, Z et Z' sont tels que définis ci-dessus, à l'exclusion pour les radicaux CE et DC des radicaux trivalents.

33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 32, caractérisé en ce que le radical oligomère POL résulte de la polycondensation d'un polyorganosiloxane de formule :
- 25



dans laquelle LH, identique ou différent, de préférence identique, est un groupe $-\text{COOH}$ ou un de ses dérivés, un groupe $-\text{OH}$ ou un groupe époxyde :

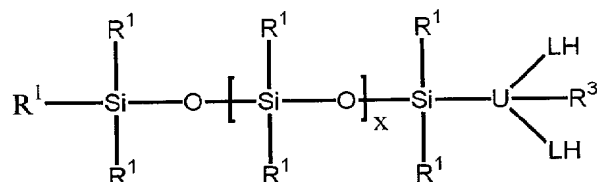


R^1 , identique ou différent, est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence en C_1 - C_{40} , un groupe phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles, de préférence en C_1 à C_6 ,

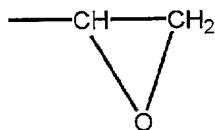
R^2 , identique ou différent, est groupe alkylène ayant jusqu'à 60 atomes de carbone, un groupe polyester divalent ayant jusqu'à 60 atomes de carbone ou un mélange de ceux-ci, le groupe R^2 étant directement lié par un atome de carbone au groupe LH ; et

x est un entier de 1 à 500.

34. Procédé selon l'une des revendications 29 à 32, caractérisé en ce que le radical oligomère POL est un greffon polyorganosiloxane lié à la chaîne principale qui résulte de la polycondensation d'un polyorganosiloxane de formule :

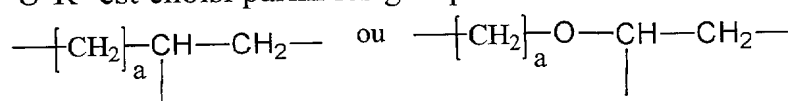


dans laquelle LH, identique ou différent, de préférence identique, est un groupe $-\text{COOH}$ ou un de ses dérivés, un groupe $-\text{OH}$ ou un groupe époxyde :

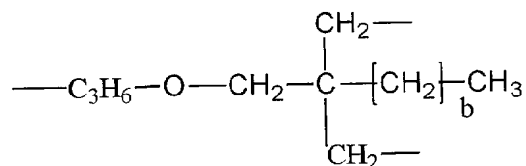


- R^1 , identique ou différent, est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence en C_1 - C_{40} , un groupe phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles, de préférence en C_1 à C_6 , x est un entier de 1 à 500, R^3 représente H ou un groupe alkyle, de préférence en C_1 - C_4 et U est un radical tétravalent, hydrocarboné, de préférence en C_3 - C_{20} , pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes tels que -O-, -S- et -N- (mais exempt de groupes polyalkyléthers).

35. Procédé selon la revendication 34, caractérisé en ce que le groupe $-U-R^3$ est choisi parmi les groupes :



dans lesquelles a est un entier de 0 à 10 (et où $R^3 = \text{---H}$), et,



dans laquelle b est un entier de 1 à 5.

36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 35, caractérisé en ce que $\text{CE}(\text{LH}')_1$ est choisi dans le groupe constitué par :

- 15 - les diols et/ou triols porteurs de groupes ionisables et/ou ionisés ;
- les diols et/ou triols aliphatiques en C_3 - C_{60} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi : -O-, -S- et -N-, cycloaliphatiques en C_6 - C_{20} , éventuellement substitués par un ou
- 20 plusieurs groupes alkyles linéaires ou ramifiés en C_1 - C_{10} , et aromatiques en C_6 - C_{20} , éventuellement substitués par un ou plusieurs alkyles linéaires en C_1 - C_{10} ;
- les huiles naturelles ou synthétiques portant 2 ou 3 groupes hydroxyles ; et
- 25 - les dimères-diols.

37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 36, caractérisé en ce que $\text{DC}(\text{LH}'')_1$ est choisi parmi un diacide ou triacide carboxylique, un dérivé de celui-ci ou leurs mélanges.

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 37, caractérisé en ce que $DC(LH'')$ est choisi parmi un diacide ou dérivé porteur de groupes ionisés et/ou ionisables, soit un diacide ou dérivé aliphatique ou aromatique, soit un acide gras dimère ou trimère, soit
5 un mélange de ceux-ci.

39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 38, caractérisé en ce que le polyester-siloxane représente 0.1 à 99%, de préférence 0.5 à 50%, en poids de la composition.

40. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 39,
10 caractérisé en ce que la composition comprend une phase huileuse contenant au moins une huile choisie parmi les huiles d'origine végétale, les huiles d'origine minérale, les huiles de synthèse, les huiles de silicone et les huiles fluorées ou fluorosiliconées.

41. Procédé cosmétique selon la revendication 40, caractérisé en
15 ce que la phase huileuse comprend au moins une huile volatile constituée d'hydrocarbure linéaires, cycliques ou ramifiés, et ayant un point d'ébullition inférieur à 250°C, seule ou en association avec au moins une cyclométhicone volatile.

42. Procédé cosmétique selon la revendication 40 ou 41,
20 caractérisé en ce que la phase huileuse représente 1 à 70% en poids du poids total de la composition.

43. Procédé selon la revendication 41, caractérisé en ce que l'huile volatile représente 5 à 30% du poids total de la composition.

44. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des
25 revendications 40 à 43, caractérisé en ce que la phase huileuse comprend également des corps gras, autres que les huiles, choisis parmi les acides gras et les alcools gras non liquides, les cires, les gommes et leurs mélanges.

45. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des
30 revendications 27 à 44, caractérisé en ce que la composition comprend un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les émulsionnants, les matières colorantes, les parfums, les conservateurs, les actifs cosmétiques, les séquestrants, les gélifiants des phases huileuses et/ou aqueuses, les ajusteurs de pH (acides ou bases), les charges et leurs
35 mélanges.

46. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 45, caractérisé en ce que la composition se présente sous forme d'une émulsion huile dans eau, eau dans huile ou multiple, d'une solution huileuse, hydroalcoolique ou aqueuse.

47. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 46, caractérisé en ce que la composition est conditionnée sous forme de crème, de lotion, de stick ou de coupelle.
- 5 48. Procédé selon l'une des revendications 27 à 47, caractérisé en ce que la composition contient au moins une matière colorante.
49. Composition selon la revendication 48, caractérisé en ce que la matière colorante est choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments, les nacres et leurs mélanges.
- 10 50. Procédé selon la revendication 48 ou 49, caractérisé en ce que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 45% du poids total de la composition, de préférence de 2 à 30% et mieux de 5 à 20%.
- 15 51. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 50, caractérisé en ce qu'il a encore pour objet d'accroître le caractère « non collant au toucher » du dépôt.



2831430

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 612563
FR 0113920

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	WO 96 06878 A (INOLEX INVESTMENT CORP) 7 mars 1996 (1996-03-07) * revendications 1,3,20,24 *	1-7, 10-26	A61K7/02 A61K7/043 A61K7/11 A61K7/13 A61K31/25 A61P17/00
A	US 5 989 527 A (O'CONNOR ANDREW P ET AL) 23 novembre 1999 (1999-11-23) * colonne 9, ligne 51 - ligne 56; revendications 13,14; tableau 4 *	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 juillet 2002		Angiolini, D	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0113920 FA 612563**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 25-07-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 9606878	A	07-03-1996	AU	3372495 A	22-03-1996
			WO	9606878 A1	07-03-1996

US 5989527	A	23-11-1999	AUCUN		
